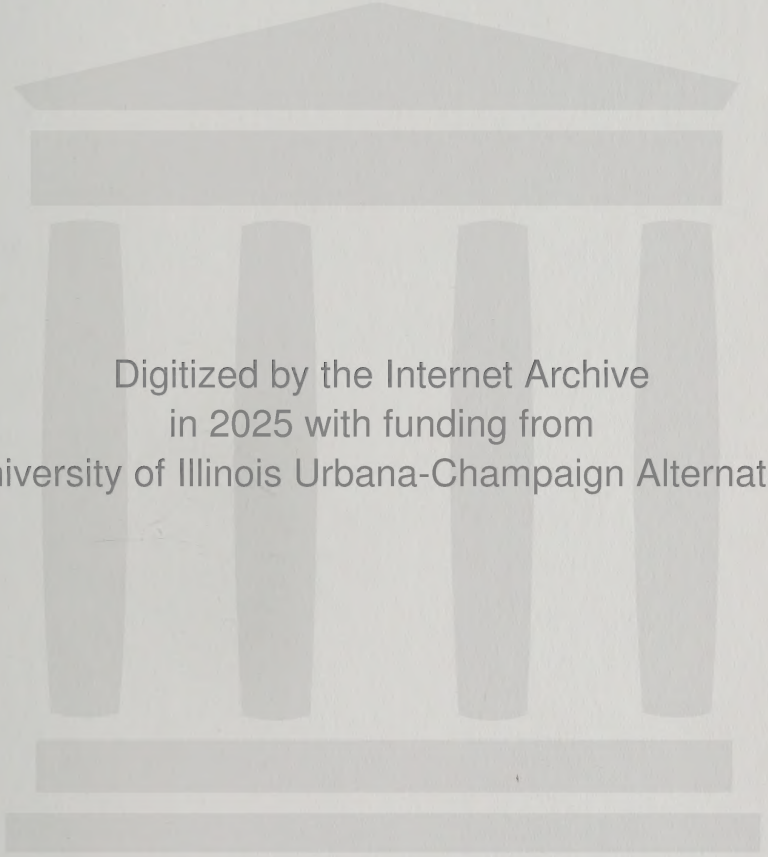
AL6c



Digitized by the Internet Archive
in 2025 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/lacorrosiondeles00alma

INSTITUTO DE ORIENTACION Y ASISTENCIA
TECNICA DEL SURESTE

LA CORROSION DEL ESTAÑO Y LA HOJALATA

MURCIA
1 9 6 1

El Instituto de Orientación y Asistencia Técnica del Sureste de España funciona como Centro Coordinado del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Excma. Diputación Provincial de Murcia

INSTITUTO DE ORIENTACION Y ASISTENCIA
TECNICA DEL SURESTE

LA CORROSION DEL ESTAÑO Y DE LA HOJALATA

Dr. D. Vicente Almagro Huertas

MURCIA
1 9 6 1

Depósito legal: MU. 233-1961 — Núm. registro: MU. 43 - 1961

Imprenta Provincial

669.6
22bc

INTRODUCCION

El estaño es uno de los metales más antiguamente conocido por la humanidad. Fue usado en un principio para ornamentación y para utensilios de uso común, bien solo o aleado con otros metales. Una de estas aleaciones es el bronce, cuyo conocimiento y adopción por un determinado pueblo ha constituído una etapa importante en el desarrollo de su cultura, a la cual han llamado los arqueólogos «edad del bronce».

También fue usado desde remotos tiempos para recubrir otros metales, así como en soldadura aleado con plomo y a veces también con antimonio y cobre.

Aunque muchos de los objetos antiguos de estaño se encuentran ennegrecidos, debido a pequeñas proporciones de otros elementos que se aplicaban con objeto de endurecerlo, especialmente plomo, la propiedad que más ha inducido a su utilización ha sido la resistencia a la corrosión y el mantenimento de su brillo durante mucho tiempo. Por esta razón ha sido utilizado para envasar alimentos desde el mismo momento en que apareció esta industria.

El estaño es poco resistente a agentes fuertemente alcalinos, pero es capaz de resistir a medios fuertemente ácidos no oxidantes, ya que su elevada sobretensión de hidrógeno hace que el ataque esté controlado casi exclusivamente por la presencia de un medio oxidante. También tiene gran facilidad para recubrirse de una capa finísima de óxido que le aisla y proteje.

Todo esto hace que el estaño sea uno de los elementos de uso más común en nuestros días. En la tabla I se exponen las producciones de estaño, en concentrados, en 1956 en los principales países (se des-

conocen datos de Rusia). Se puede comprobar la importancia relativa de la utilización del estaño en la tabla II, donde se recogen las producciones mundiales de estaño fundido y de diversos metales en 1956.

También, para proporcionar una idea de los principales países consumidores de estaño, se presentan en la tabla III los datos correspondientes al mismo año 1956 (1).

TABLA I

País	Toneladas
Malaya	62.295
Indonesia	30.053
Bolivia	26.842
Congo B.	14.764
Ruanda Urundi	
Tailandia	12.481
Nigeria	9.167
China	8.400
Australia	2.078
U. Sudáfrica	1.469
Portugal	1.169
Inglaterra	1.044
Burna	930
Japón	930
España	540

TABLA II

Metal	Toneladas
Aluminio	3.337.200
Cobre	3.462.800
Plomo	2.303.800
Cinc	2.923.300
Estaño	195.300

TABLA III

Metal	Toneladas
EE UU	60.470
Inglaterra	22.232
Francia-Sarre	10.400
Japón	9.813
Alemania O.	8.453
Dinamarca	5.000
India	4.160
Canadá	4.085
China	3.600
Italia	3.440
Holanda	2.685
Bélgica	2.460
Australia	2.450
Brasil	2.190
Otros países	18.560

TABLA IV

	Valor medio en % entre 1942-45
Hojalata	46'8
Soldadura	14'7
Bronce	20'9
Aleación de Babbit	7'9
Tubos	0'9
Hojas	0'5
Usos químicos	0'1

En la actualidad, el estaño se utiliza principalmente para la fabricación de hojalata, fabricación de bronce y en soldadura (2) como se demuestra por los datos aportados por los Estados Unidos, la nación de mayor consumo, que se resumen en la tabla IV (3).

Para obtener las propiedades del estaño con un material de mayor solidez, se le suele depositar sobre diversos metales tales como hierro, plomo, cobre, etc. El plomo ofrece cierto peligro por su toxicidad. El recubrimiento de mayor importancia y difusión es la hojalata, estaño sobre acero, que proporciona un material barato y que reúne las características mecánicas del acero y la resistencia a la corrosión, buena apariencia, no toxicidad, y fácil soldadura del estaño.

La hojalata, así como otros revestimientos de estaño, fueron también conocidos en la Antigüedad. Sin embargo las primeras referencias de esta industria proceden de Bohemia entre los siglos XIV y XV, de donde pasó pronto a Francia y a Inglaterra. En los últimos tiempos se han mejorado científicamente los métodos, y se ha llegado a una producción mundial por año del orden de siete millones de toneladas con el consumo de sesenta a sesenta y cinco mil toneladas de estaño. En la tabla V se expone la distribución por países de la hojalata producida en 1957.

En la hojalata, el estaño puede proteger al hierro si la capa es tan homogénea y compacta que pueda aislarlo totalmente, pero en realidad existen siempre una infinidad de poros o discontinuidades. Cuando la hojalata se expone a un ambiente determinado, si no existen poros en la capa de estaño, no existe problema de corrosión con el hierro, reduciéndose el caso a la corrosión del estaño únicamente. Si el hierro está expuesto a causa de esas discontinuidades, que es lo general, se plantea el caso de corrosión del hierro en contacto con el estaño que puede tener una gran variedad de manifestaciones.

El hierro es anódico frente al estaño, pero en una atmósfera cerrada la corrosión del hierro no presenta graves problemas, mientras que este hecho permite al estaño permanecer inalterado y brillante. En disolución podría tener el hierro un ataque muy grave a través de esos poros y dar lugar a perforaciones, dado el carácter electroquímico de ese ataque y el hecho de que el cátodo es muy grande frente al ánodo, lo que hace que el hierro pueda pasar rápidamente a estado iónico. El hierro es atacado también fácilmente por los ácidos con desprendimiento de hidrógeno. Conviene recordar que el hierro puede recubrirse de una finísima capa de óxido y quedar pasivado, aunque una pequeña discontinuidad de esa capa de óxido puede provocar una perforación por la misma razón que se ha explicado anteriormente para

su contacto con el estaño. El ataque una vez iniciado progresa contínua e indefinidamente debido a que el producto de corrosión es una sal soluble, hidróxido u óxido poroso.

La posibilidad de utilizar la hojalata en el envasado de alimentos, se debe al hecho particular de que la naturaleza electroquímica del par hierro-estaño cambia de signo cuando estos metales se encuentran en presencia de substancias orgánicas que puedan formar iones complejos con el estaño, facilitando su disolución, es decir, el estaño se hace anódico respecto al hierro.

TABLA V

País	Toneladas
EE UU	4.860.588
Inglaterra	386.821
Francia.....	389.923
Canadá.....	249.188
Japón	242.329
Rusia	240.000
Alemania.....	224.063
Bélgica.....	110.354
Italia.....	99.220
Brasil.....	70.745
Sarre.....	69.109
Holanda.....	66.496
India.....	65.066
U. Sudafricana....	32.211
Méjico.....	32 743
Chile.....	18.000
Australia	14.819
España.....	13.248
Polonia	5.100
Austria.....	2.342

De este modo se aleja el peligro del ataque en los puntos de hierro expuestos de la hojalata, y es frecuente que no presente grandes problemas la pequeña corrosión del estaño.

El estaño puede protejer al hierro por otros mecanismos también, debido a que el estaño disuelto elimina elementos fuertemente corrosivos para el hierro tales como el $S^{=}$.

La hojalata reúne muy buenas propiedades para ser utilizada en el envase de alimentos, como lo demuestra su enorme aplicación actual

en este sentido, pero los fenómenos de corrosión pueden dar lugar a grandes pérdidas en esta industria. La mejor manera de protegerse contra esta eventualidad es un buen conocimiento de las causas que pueden provocar la acción corrosiva, y aplicar los medios de protección adecuados a cada situación particular. Tal estudio puede llegar a ser muy complejo.

En este trabajo se pretende resumir los conocimientos fundamentales que existen actualmente sobre esta materia al mismo tiempo qué se proporciona una bibliografía que sirva de punto de partida para trabajos posteriores.

Con el fin de que los datos aquí contenidos sean útiles en aplicaciones técnicas, así como para dar una visión de conjunto, se han generalizado en lo posible los datos conocidos, aunque es necesario hacer notar que esta generalización no proporciona más que datos aproximados dado el estado actual de los conocimientos de corrosión. Por esta razón, una investigación posterior sobre las materias objeto de este artículo requeriría la previa consulta de la literatura original.

GENERALIDADES SOBRE CORROSION

Se entiende por corrosión el conjunto de reacciones químicas que experimenta un cuerpo metálico, espontáneamente, bajo la influencia de una multitud de factores físicos, tanto internos como externos, de tal modo que el metal tiende a pasar a estado combinado. Es difícil un pronóstico sobre dicho comportamiento, pues aunque los estudios de corrosión se han sucedido y multiplicado tratando de aislar los distintos factores y poder desarrollar un estudio científico, aún se manejan actualmente una gran cantidad de reglas y conceptos empíricos, y por otra parte todavía no ha podido hallarse una explicación satisfactoria para gran número de fenómenos.

Todos los datos de corrosión están determinados tanto por las propiedades químicas, como por las físicas, las geométricas y otras, propias de cada experimento, las cuales resultan prácticamente imposible de tipificar por el momento. De un modo especial tienen importancia los fenómenos que ocurren en los primeros momentos de la existencia

de un metal, los cuales determinan con frecuencia todo su comportamiento posterior.

Se puede distinguir, dentro de una amplia observación, aquellos ataques que dan lugar a una película sólida y los que no proporcionan tal película. A la vez esta película puede ser adherente y compacta proporcionando protección, o puede ser quebradiza y no aportar protección alguna. El que dicha película se comporte de un modo u otro depende en gran parte del volumen relativo del compuesto constituyente de la misma, generalmente óxido, y de metal; cuando el volumen del óxido es mayor que el del metal destruído puede formar una capa compacta, impidiendo de este modo la continuación del ataque, caso de los elementos pesados y del Al y Be, comportándose de modo inverso los metales ligeros.

La velocidad y continuidad del ataque depende también de la conductividad eléctrica de la capa producida y de los fallos en la estructura cristalográfica de la misma. Este tipo de fallos es muy común en los óxidos de elementos con valencia variable, por ejemplo el hierro, y favorecen dicho ataque. Estos datos han constituído la base para la interpretación del mecanismo de esta reacción por medio de una transferencia electrónica o una transferencia iónica a través de la capa.

Tomando como base los posibles mecanismos de progresión del ataque al metal anteriormente expuestas, se llega a diversas expresiones matemáticas que han sido confirmadas con los resultados experimentales. Así, cuando una capa no sufre agrietamiento, es decir, no se renueva constantemente la superficie expuesta del metal, y el ataque está controlado sólo por la conductividad eléctrica e iónica, la velocidad de reacción es inversamente proporcional al espesor de la capa, $dy/dt = K/y$, dando lugar a un ataque que sigue una ley parabólica (Fig. 1).

$$y^2 = Kt + K'$$

donde K y K' son constantes, y el espesor de la capa, y t el tiempo. Casos típicos son la oxidación del níquel, cobalto y wolframio.

Si la capa sufre un adecuado agrietamiento, como en el caso del óxido cálcico, da lugar a una ley rectilínea, es decir, la velocidad de ataque es constante.

$$dy/dt = K$$

Si la capa formada aisla totalmente al metal de la atmósfera exterior, tanto en lo relativo a la transferencia eléctrica e iónica como de cualquier reactivo químico, la velocidad de ataque disminuye según la ecuación logarítmica $dy/dt = ke^{k'y}$. La oxidación del zinc en aire puro sigue esta ley.

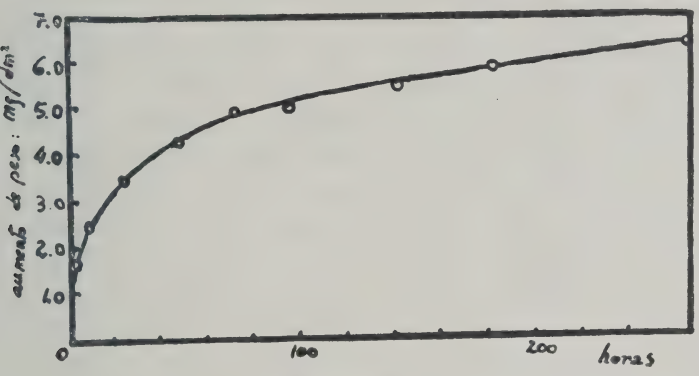


FIGURA NUM. 1

Estos comportamientos no se dan con frecuencia con este carácter típico, existiendo diversas formas intermedias, y a veces se presenta un carácter u otro según la presencia de distintos factores. Así, se ha observado que a temperaturas altas se favorece en general el crecimiento parabólico y a temperaturas bajas el logarítmico (*).

Otra cuestión a considerar es el medio en el que tiene lugar el ataque. En un medio líquido, supongamos acuoso, tiene gran importancia la solubilidad o insolubilidad del compuesto formado, aunque en este caso juega el papel más importante el carácter electroquímico del ataque.

Siempre que se establezca una diferencia de potencial entre dos puntos de metal, si existe entre ellos un medio líquido conductor, aparece una corriente de corrosión que puede acelerar extraordinariamente el ataque, es decir, el paso del metal a estado iónico en el punto

(*) La velocidad de corrosión puede seguirse por muy diversos procedimientos: colores de difracción por reflexión en una superficie, por medio del espesor de la capa electrométricamente, aislamiento químico de la capa, por pérdida de peso, por ganancia de peso, por análisis químico de la disolución en contacto, etc.

que hace de ánodo. Esta diferencia de potencial puede aparecer por multitud de causas: dos metales en contacto con diferente potencial de disolución, contacto entre el metal y su producto de oxidación, contacto entre puntos diferentes con distintas concentraciones de oxidante (caso de las corrientes promovidas por aireación diferencial), distinta acumulación de los productos de la reacción, diferentes partes del metal sometidas a distintas tensiones internas o externas, etc.

Una característica peculiar de la corrosión electroquímica, y que le imprime su excepcional peligrosidad, es el hecho de que los productos primarios de la reacción son solubles, y aunque den productos finales insolubles se depositan lejos del lugar de ataque. De este modo no existe posibilidad de formación de una capa protectora.

Sin embargo existe también una protección electroquímica, consistente en hacer actuar al metal que nos interese como cátodo. Para ello se puede recurrir a ponerlo en contacto con otro metal menos noble o someterlo a una corriente exterior que lo haga catódico.

Otra forma de protección se consigue también a veces por oxidación electrolítica bajo determinadas condiciones, que puede dar lugar a una capa finísima de óxido muy compacto haciendo al metal muy inactivo químicamente; a este fenómeno se le llama pasivación, y si tiene lugar en un momento inicial puede proteger al metal en su vida posterior. Conviene hacer notar que la pasivación se puede lograr también por una oxidación no electrolítica.

Los potenciales de disolución de los metales pueden variar bastante si se introduce la posibilidad de formación de iones complejos de diferente estabilidad. Este es el caso del estaño y del hierro, normalmente catódico aquel frente a éste ($Sn = Sn^{+2}$, $E_o = -0'136$ v; $Fe = Fe^{+2}$, $E_o = -0'440$ v) (tabla VI) pero que en contacto con compuestos orgánicos de los jugos de frutas (especialmente con ácidos cítrico y oxálico), invierten su función, es decir, se desplaza el potencial del estaño hacia valores más negativos estabilizando al hierro; esto hace posible la utilización de la hojalata para el envasado de frutos, como se verá más detenidamente.

También conviene señalar un aspecto muy característico de la corrosión electroquímica: el ataque localizado que da lugar al picado y a la perforación. Este efecto tiene lugar cuando se presenta un área catódica muy grande frente a un área anódica muy pequeña, por ejem-

plo una capa de óxido que cubre al metal excepto en pequeñas discontinuidades; en estos casos se produce una densidad de corriente muy grande en el área anódica que es lo que determina su activación. También se presenta este fenómeno en las discontinuidades de las capas metálicas protectoras sobre otro metal, por ejemplo la hojalata; esta capa suele presentar numerosas discontinuidades o puntos que dejan al descubierto el acero, y si no se presenta la inversión de potenciales antes citada entre acero y estaño, se produce un ataque intenso sobre estos puntos dando lugar a perforaciones en muy poco tiempo.

Dado que es general la presencia de estas discontinuidades del estaño en la hojalata, y tienen un papel muy importante en sus propiedades especialmente en lo que afectan a la corrosión, se ha creído conveniente estudiar a continuación de un modo resumido los métodos generales de fabricación, ya que esto dará un criterio sobre las características y futuro comportamiento de este material.

Por último, es necesario tener presente que la corrosión puede tener lugar también por una reacción de sustitución con un ión del medio, caso de la corrosión por un ácido no oxidante por ejemplo, cuyo mecanismo es también electroquímico.

Otros factores ejercen a su vez una gran influencia: tensiones internas y externas, continuas o alternantes (fatiga), que dan lugar a corrosión intergranular y transgranular respectivamente. También puede producirse corrosión intergranular por la existencia en los bordes de los granos de un cristal con un átomo desalojado o fácilmente desplazable, lo cual favorece en ese plano cristalino, o porque haya una diferencia de composición entre el borde y el interior del grano en aleaciones o metales impuros.

Después de esta discusión de los factores que influyen en la corrosión, se comprende que sea difícil predecir el comportamiento de un material en un determinado ambiente, y que los fenómenos de corrosión parezcan a veces verdaderamente misteriosos, pues no es siempre fácil encontrar la relación que armonice el papel jugado por los distintos factores que han intervenido.

TABLA VI

Potenciales de oxidación según la convención europea (*) (4)

En disolución ácida		En disolución básica	
Par	E_o	Par	E_o
$Al = Al^{+3} + 3e$	— 1,67 v.	$H\,(g) + OH^- = H_2O + e$	— 2'93 v.
$Zn = Zn^{+2} + 2e$	— 0'762	$Fe + S^= + FeS + 2e$	— 1'01
$Cr = Cr^{+2} + 2e$	— 0'71	$Sn + S^= = SSn + 2e$	— 0'94
$Fe = Fe^{+2} + 2e$	— 0'440	$Sn + 3OH^- = HSnO_3^- + H_2O + 2e$	— 0'91
$Ni = Ni^{+2} + 2e$	— 0'250	$HSnO_2^- + H_2O + 3OH^- = Sn\,(OH)_6^- + 2e$	— 0'90
$Sn + 6F^- = SnF_6^= + 4n$	— 0'25	$Fe + 2OH^- = Fe\,(OH)_2 + 2e$	— 0'877
$Sn = Sn^{+2} + 2e$	— 0'136	$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e$	— 0'828
$H_2O = O_2 + H^+ + e$	— 0'130	$Fe + CO_3^= = Fe\,CO_3 + 2e$	— 0'756
$Pb = Pb^{+2} + 2e$	— 0'126	$2\,FeS + S^= = Fe_2S_3 + 2e$	— 0'67
$H_2 = 2H^+ + 2e$	0'00	$Fe\,(OH)_2 + OH^- = Fe\,(OH)_3 + e$	— 0'56
$Sn^{+2} = Sn^{+4} + 2e$	+ 0'15	$O_2^- = O_2 + e$	— 0'56
$Cu = Cu^{+2} + 2e$	+ 0'3448	$4OH^- = OH_2 + 2O_2 + 4e$	+ 0'401
$Fe(CN)_6^{-4} = Fe\,(CN)_6^{-3} + e$	+ 0'36	$FeO_2^- + 4OH^- = FeO_4^= + 2H_2O + 3e$	+ 0'9
$Fe^{+2} = Fe^{+3} + e$	+ 0'771		
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$	+ 1'229		
$H_2O = O(g) + 2H^+ + 2e$	+ 2'42		

(*) La convención europea considera la diferencia de potencial desde el electrodo a la disolución, dando lugar a que se adopte como signo del potencial electródico el signo de la carga del electrodo. De este modo, un mayor potencial negativo significa una mayor tendencia a formar iones positivos. En la convención americana las consideraciones son inversas, resultando que el signo de los potenciales electródicos son también inversos.

FABRICACION DE LA HOJALATA

El método más común consiste en la inmersión de una plancha de acero en estaño fundido. Posteriormente se pasa por un baño de aceite de palma y por una laminadora para controlar el espesor, dejando una capa muy fina de estaño de un grosor entre 0'0015 a 0'005 mm. (5) (6). Con anterioridad el acero ha sido sometido a una serie de laminados, tratamientos térmicos y limpieza de la capa de óxido. El método ha sido mejorado por investigaciones posteriores (7), (8), (9) y (10).

El estaño depositado por este método no queda totalmente como estaño puro, sino que se forma una capa de aleación con el metal base que puede llegar a contener del 10 al 15 % del estaño, mayormente como $FeSn_2$ (11).

El método de electrodeposición se ha desarrollado después del anterior impulsado por el ahorro que significaba de estaño y por el mejor control del espesor de la capa. El espesor conseguido suele oscilar entre 0'00037 mm. y 0'0015 mm., y el espesor que se requiere para el envasado de alimentos está comprendido entre 0'00075 mm. y 0'0025 mm. (12), aunque otros autores recomiendan un espesor mayor (13), tabla VII.

TABLA VII

Espesor para capas de estaño obtenidas por electrodeposición

Utilización	Espesor mínimo en cm.	Espesor medio cm.
Sometido a corrosión y abrasión (utillaje en fabricación de alimentos)	0'005	0'0075
Corrosión en atmósfera cerrada y moderada corrosión en ambiente húmedo	0'002	0'0025
Para facilitar soldadura	0'0005	0'00075
Como preparación para pinturas protectoras	0'000075	0'000125

Al conocimiento de las características de la hojalata se llega por dos ensayos: medida del espesor de la capa de estaño y medida de la porosidad.

El método más utilizado para la medida del espesor consiste en disolver el estaño de una muestra pesada en ClH concentrado con 20 gr/lt de O_3Sb_2. Por este método (14) se separa tanto el estaño como la aleación estaño-hierro. También se aplica un método consistente en disolver el estaño anódicamente en ClH que contiene iodo. El exceso de iodo se valora después.

Para la determinación de la porosidad se aplica a la superficie limpia un papel absorbente humedecido con una disolución de ClNa y $Fe(CN)_6K_3$, contándose después el número de puntos azules. También

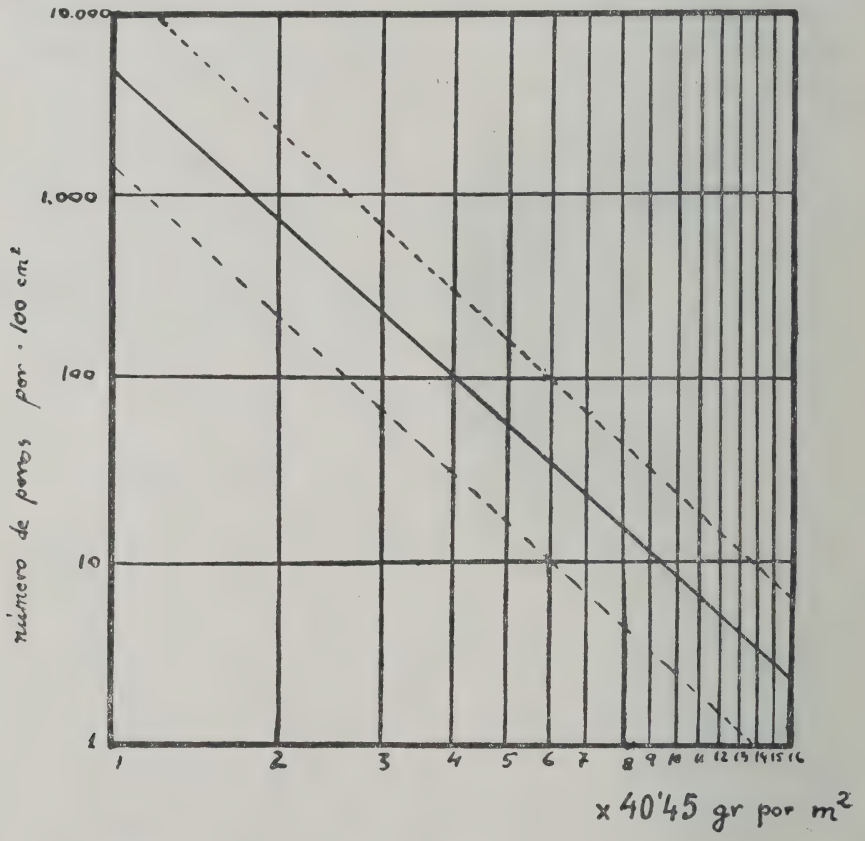


FIGURA NUM. 2 (1)

por inmersión de una superficie limpia en agua destilada a 95° C durante seis horas y contando los puntos de orín formados. Otro método consiste en colocar la muestra limpia, protegidos los bordes con parafina, en una disolución de tiocianato amónico, ácido acético y peróxido de hidrógeno durante quince minutos. El hierro se disuelve y se convierte en tiocianato férrico que se determina colorimétricamente (15).

En general, la presencia de poros está relacionada con el espesor de la capa de estaño, pudiéndose admitir que a menor espesor el número de poros crece, de manera que una capa que contenga 40'45 gr. por metro cuadrado (*) presenta unos 4.000 a 5.000 poros por dm² (figuras 2 y 3), y en las capas electrolíticas más finas se hace imposible con-

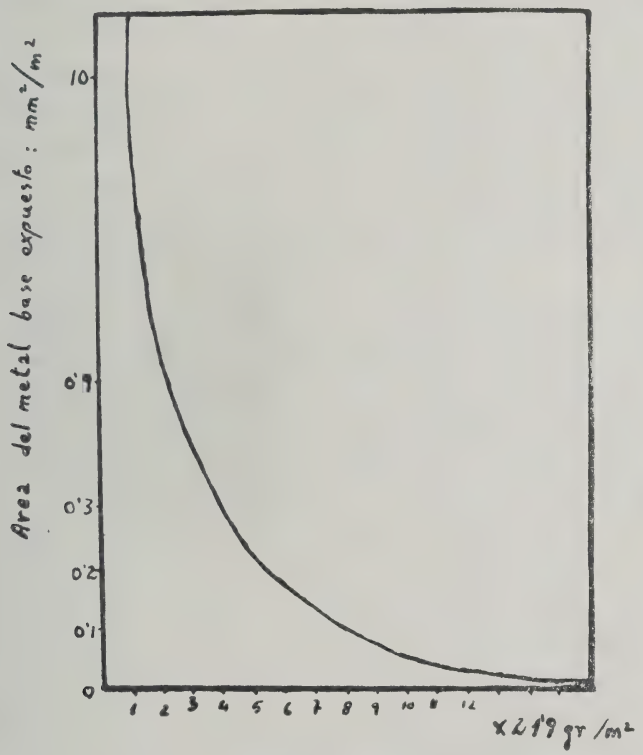


FIGURA NUM. 3 (17)

(*) Los anglosajones utilizan una unidad equivalente a esta cantidad que denominan pound per basis (libra por caja base) que es una libra de estaño por 31'360 pulgadas cuadradas, equivalente también a un espesor de 0'001515 mm.

tar el número de los mismos y hay que emplear métodos comparativos (15) (16). Los poros pueden ocasionar un ataque intenso localizado, con la disolución del hierro y dando lugar a perforaciones, debido a la combinación cátodo grande-ánodo pequeño.

El recubrimiento por inmersión suele ser más protector y se usa en los revestimientos de objetos de larga duración. Estos recubrimientos mejoran sus propiedades por una electrodeposición posterior. No obstante, los revestimientos electrolíticos se extienden cada vez más debido a su economía y al hecho de que a revestimientos del mismo espesor, el electrolítico tiene un menor número de poros.

Para el depósito electroquímico del estaño se utilizan baños ácidos y baños básicos. La electrolisis de una sal de estaño ordinaria daría depósitos esponjosos. También es necesario una escrupulosa limpieza de la grasa y de los óxidos en el acero base (17).

Los baños ácidos requieren la presencia de agentes orgánicos para obtener depósitos suaves (18) y se utilizan diversos baños tipo entre ellos que contienen cresol sulfónico comercial, o también ácido cresol sulfónico puro y SO_4 Cu con SO_4 H_2, β-naftol con gelatina, fenol con naftol, etc. En estos baños ácidos se obtiene una gran eficiencia eléctrica tanto anódica como catódica. Se lleva a cabo a temperatura ordinaria.

En los baños alcalinos no hacen falta agentes orgánicos, pero es necesario trabajar en tales condiciones que la eficiencia anódica y catódica sea la misma, que la concentración permanezca aproximadamente igual, y a una temperatura de unos 75° C. Hay que evitar la formación de estannitos en el ánodo ya que una pequeña cantidad del mismo lleva el crecimiento de depósitos esponjosos (19). Una manera de evitar la formación de estannito sería utilizar ánodos insolubles, tales como níquel o hierro, pero ésto daría lugar a una disminución paulatina de la concentración de estaño en la disolución. De los baños alcalinos se deposita sólo la mitad del estaño de los baños ácidos, ya que éstos se encuentran como $Sn+^2$ y en los básicos como $Sn+^4$.

La capa de estaño obtenida por electrodeposición es mate, y no tiene nada de aleación Sn-Fe. Calentando después de la deposición por encima del punto de fusión del estaño en aceite conteniendo un ácido orgánico, adquiere brillo, se crea una capa de aleación, disminuye la porosidad y mejora en general sus propiedades (20) (21).

Se ha desarrollado un proceso continuo (22) en que se deposita el estaño en forma brillante a elevada densidad de corriente y luego se lleva a un horno donde se calienta cerca del punto de fusión, se le pasa por un baño de ácido crómico o de cromato, y luego por aceite y agua que aumenta la protección contra la acción atmosférica.

Existen también procedimientos químicos para proporcionar revestimientos de estaño, tales como a partir del Cl_4Sn volatilizado en atmósfera de hidrógeno que da una gruesa capa con una parte de aleación Sn-Fe. Puede también obtenerse un depósito por inmersión de hierro en una disolución de una sal de estaño, ya que el hierro tiene un potencial negativo mayor que el estaño y tiende a desplazarse de la disolución.

Puede ampliarse estos métodos consultando la bibliografía desde (23) a (34).

Son también muy utilizados los revestimientos de estaño sobre cobre, plomo, etc. El cobre recubierto de estaño se usa para alambres de conducción eléctrica, para evitar que el azufre de la goma ataque al cobre; también es muy utilizado para utensilios de cocina.

El cobre puede revestirse con estaño por inmersión en caliente, por electrodeposición, por reemplazamiento químico, etc. Existe una gran tendencia a formarse aleación cobre-estaño, por lo que a altas temperaturas debe limitarse el tiempo de fabricación, como sucede en el método por inmersión en caliente (8) (35) (36).

El estaño es corrientemente anódico respecto al cobre, pero puede invertirse el carácter electroquímico de este par en presencia de CO_2, O_2, sales de calcio en agua, etc. que producen sobre el estaño una capa superficial, lo que acelera el ataque al cobre en los poros del revestimiento.

La aleación cobre-estaño es catódica respecto al estaño, y si contiene mucho cobre es también catódica respecto al cobre, todo lo cual se debe tener en cuenta al considerar los posibles efectos de la corrosión (37).

El plomo cubierto de estaño se usa en los envases de leche, pero puede ser tóxico si llega a disolverse demasiado plomo (38).

Los recubrimientos sobre plomo se pueden conseguir por electrodeposición, por acción del estaño fundido o por extrusión de ambos

metales juntos, siendo este último el proceso de mejor resultado. Este revestimiento sobre plomo tiende a desplazar el uso de estaño solo.

Una gran importancia tiene el revestimiento de estaño sobre el aluminio por su uso en los pistones de los motores de combustión interna. Se consigue por desplazamiento químico en una disolución de estannato sódico (39).

Para el estudio de la electrodeposición del estaño sobre otros metales, en especial Zn, Cd o Ni, consúltese (40).

CORROSION DEL ESTAÑO

Como el punto de fusión del estaño es bajo, estando su uso determinado por ello, no se ha considerado el estudio de la corrosión a altas temperaturas. Es necesario tener presente que se trata de un metal anfótero, es decir, reacciona tanto con los álcalis fuertes como los ácidos fuertes. El oxígeno tiene un efecto importante sobre la corrosión en disoluciones acuosas; como la sobretensión de hidrógeno del estaño es una de las más altas, 0'85 v. para una densidad de corriente de 0'001 amp. por cm^2 ocurre que ordinariamente no se desprende H_2 sobre el estaño (*), de modo que la velocidad de corrosión está controlada casi exclusivamente por la presencia de oxígeno u otros agentes oxidantes, y en ausencia de éstos la corrosión es despreciable. El metal se recubre de una película protectora delgada e invisible de óxido estánnico cuando se expone una superficie seca y limpia al aire, pero se puede eliminar tanto por la acción de ácidos como de álcalis.

El estaño sufre una corrosión en una atmósfera cerrada cifrada en una ganancia de peso de 0'004 mgr. por dm^2 por día (mdd), inferior a la del cobre, zinc y cadmio en las mismas condiciones, lo que le permite conservar su brillo casi indefinidamente. En condiciones de atmósfera abierta y de gran dureza alcanza un aumento de peso de 0'24 mdd, que es del orden de la corrosión sufrida por el cobre a las

(*) Se desprende en ClH de concentración superior a 6 N y en SO_4H_2 en concentración superior a 10 N, ambos en caliente (43).

mismas condiciones e inferior a la del níquel (41). La atmósfera marina es la más perjudicial para el estaño, incluso superior a la atmósfera industrial que produce pronto ennegrecimiento de la superficie debido a los vapores de SO_2, que se reduce y forma una capa de sulfuro.

El azufre directamente no tiene acción sobre el estaño a temperaturas ordinarias, pero reaccionan violentamente al calentarlos juntos. Muchos compuestos de azufre, no sólo los sulfuros, manchan la superficie en medio neutro o débilmente ácido proporcionando una capa que puede ofrecer protección. Sin embargo puede dar lugar a un molesto problema cuando se trata de envasar alimentos que contienen estos compuestos de azufre, como se verá después.

El agua destilada y el agua blanda no producen corrosión sobre el estaño. Sin embargo, agua con un pH de 7'2 y a 25° C en presencia de aire, determina sobre una muestra de estaño de una riqueza de 99 % laminada en frío una ganancia de peso de 0'023 mg. por dm^2 por día (42), debida a una película insoluble sobre su superficie. El agua destilada caliente produce una película más fina. Al aumentar el pH se observa una pérdida de peso: a pH 7'4 la pérdida es de 0'046 mdd. y a pH 8'6, 0'01 mdd. La pérdida de peso se debe a un ataque localizado en la línea de agua que ha sido relacionado con la presencia de carbonato precipitado.

La riqueza de estaño influye en el sentido de aumentar el referido ataque localizado al aumentar aquélla. La presencia de un 5 % de antimonio evita el ataque.

El agua de mar ha producido una corrosión penetrante cifrada entre 0'000075 mm. y 0'00027 mm. por año. La muestra sobre la que se hizo el experimento era de estaño fundido (11). El potencial de disolución del estaño es muy próximo al del hierro en agua de mar y pueden invertirse por la presencia del ClNa (44). El potencial de Sn varía entre —0'137 y —0'25 v en ClNa diluído.

El estaño es atacado fácilmente por ácidos en presencia de aire, pero en ausencia de éste la velocidad de corrosión decrece debido al alto sobrevoltaje de hidrógeno del estaño. En la tabla VIII se muestran los datos comparativos que ilustran este fenómeno. La presencia de iones estannosos reduce grandemente el ataque. Así, 10 ppm. reducen la corrosión por ClH por lo menos en un 0'1 %.

TABLA VIII

Corrosión de estaño por ácidos en presencia y en ausencia de O_2 (45)

ACIDO	PERDIDA DE PESO en mdd.	
	En atmósfera de H_2	En atmósfera de O_2
NO_3H 3 %	630	640
ClH 6 %	60	11,100
SO_4H_2 6 %	35	4,300
Acético 6 %	15	2,300

Las disoluciones diluídas de bases débiles tienen sólo un ligero efecto sobre el estaño, pero los álcalis fuertes son muy corrosivos aun en frío y en disolución diluída. Como ocurre con los ácidos, la velocidad de ataque aumenta con la presencia de oxígeno.

El ataque por las sales depende del distinto carácter de éstas, según den precipitados solubles, tengan reacción ácida o básica, etc. En la tabla IX se recogen algunos resultados (46).

TABLA IX

Efecto de ácidos diludíos, álcalis y sales sobre la corrosión del Sn

Características de la probeta: Sn comercial 99'2 % (0'61 % Pb, 0'15 % Zn)
Superficie laminada y pulida.
Area: 1 dm^2.
Temperatura entre 17 °C y 20 °C.
Aireación por la convección natural.

Disoluc. 0'2 N	Pérdida de peso en grs.			Pérdida de peso en mdd.		
	Vol. dis. 1 lt. Tiempo: 4 h.	1/2 litro 7 días	1/2 litro 28 días	1 litro 4 horas	1/2 litro 7 días	1/2 litro 28 días
NO_3H	1'62	4'0	7'2		570	257
ClH	0'02	0'42	0'9	120	60	32
SO_4H_2	0'02	0'22	0'25	120	31	9
NaOH		0'30	0'50		4'2	0'18
CO_3Na_2		0'01	0'00		1	0
NH_4OH		0'00	0'00		0	0
ClNa		0'00	0'08		0	3
Cl_2Ca		0'13	0'08		18	3
Cl_2Mg		0'16	0'10		23	4

El estaño no es atacado por la gasolina, keroseno y aceites lubricantes. El benceno produce una pérdida de peso de 0'038 mdd y el alcohol absoluto 0'127 mdd. a temperatura ambiente; por agitación constante se obtienen pérdidas de 0'76 y 2'23 mdd. respectivamente. El fenol a baja temperatura (30° C) no tiene un efecto apreciable, y del mismo modo no tiene acción el ácido fórmico y el formaldehido; todas estas substancias se hacen algo más corrosivas en presencia de pequeñas cantidades de agua.

Las características metalográficas pueden tener también influencia. Así, el carbonato sódico produce pérdidas de peso menores para tamaños de grano más fino, siendo menos atacados los contornos de grano que la parte central (47) (48).

Acción de los ácidos.—El NO_3H diluído ataca al estaño lentamente en frío y más rápidamente al aumentar la temperatura y la concentración del NO_3H; en estas condiciones el estaño se convierte parcialmente en ácido metaestánnico.

La adición de ClO_3Na y MnO_4K a SO_4H_2 aumenta la velocidad de disolución del estaño. La adición de $Cr_2O_7K_2$ o sales de estaño actúan como un inhibidor.

Los ácidos de los halógenos atacan fuertemente al estaño, particularmente concentrados y calientes, aunque el FH lo ataca más lentamente que los restantes.

Los ácidos ClO_3H y ClOH atacan al estaño y la velocidad se acelera por la presencia de otros ácidos. El PO_4H_3 0'1 N tiene una acción muy débil, así como el ácido carbónico.

Los ácidos cítricos, succínico, málico, malónico y acético, a una concentración equivalente de ácido málico 0'75 %, muestran una velocidad de ataque en el rango de 0'5 a 0'97 mdd. en el orden citado (49).

El ácido cítrico 0'1 N ataca al estaño a la velocidad de 15 mdd. a 15° C, un 30 % menos que la del ClH 0'1 N, y ocurre el ataque especialmente en la línea de agua si la probeta está parcialmente sumergida; si está totalmente sumergida el ataque es muy pequeño (50). En disoluciones de ácido cítrico—citrato sódico de un pH entre 2'4 y 5'5, en ausencia de aire, se produce una corrosión insignificante del estaño. El citrato férrico produce corrosión aún en ausencia de aire.

Disoluciones de ácido acético 1 % y ácido láctico 1 % puede pro-

ducir una velocidad de corrosión análoga a la del ácido sulfúrico y un tercio de la del ácido clorhídrico a 20° C. Bajo estas mismas condiciones no produce ataque a mayores temperaturas.

El ataque del ácido acético es relativamente lento en frío como se desprenden de los datos recogidos en la tabla X (51), pero cuando está caliente, o es muy concentrado, es bastante corrosivo tanto por inmersión como por exposición a sus vapores.

TABLA X

Conc. de ac. acético	Temperatura	
	25 °C	Ebullición
20 %	25 mdd	55 mdd
60 %	31	80
100 %	97	854

TABLA XI

Corrosión de Sn, totalmente inmerso en disoluciones ácidas 0'1 N a 25 °C durante siete días (13)

Acido	pH de la disolución	Pérdida de peso en gr.
Tartárico	2'14	0'020
Láctico	2'23	0'029
Cítrico	2'32	0'028
Málico	2'41	0'022
Succinico	2'73	nada
Acético	2'88	nada
Oxálico	1'46	0'058 ganancia de peso
Clorhídrico	1'05	0'042
Sulfúrico	1·16	0'019
Fosfórico	1'71	0'002

NOTA.—No se ha excluído el aire en estos ensayos.

TABLA XII

Corrosión del estaño por los ácidos SO_4H_2 y ClH, habiendo sido previamente desaireados (49)

Concentración %	Exposición horas	mg. por dm^2 por día	
		SO_4H_2	ClH
20	1	290	190
10	1	36	72
5	1	48	36
1	1	24	36
1	10	10'8	6
0'5	10	14'4	10'8
0'1	10	13'2	7'2
0'05	10	8'4	14'4

TABLA XIII

Corrosión por ácidos libres de aire (0'75 % en ac. málico; 25 °C)

Acido	mg. por dm^2 por día
Cítrico	0'5
Málico	0'68
Acético	0'93
Malónico	0'74
Succínico	0'60

Los ácidos esteárico y oleico atacan al estaño sólo a alta temperatura, por lo que pueden utilizarse envases de estaño para contener cosméticos, etc.

El ácido oxálico es posiblemente el ácido orgánico mas corrosivo para el estaño. Datos comparativos de la corrosión de estos ácidos a diferentes condiciones se incluyen en las tablas XI, XII y XIII.

Acción de las bases.—El estaño puede ser atacado por álcalis con tal de que el pH sea suficiente para disolver la capa de óxido que exis-

ta inicialmente sobre él. El pH necesario depende de varios factores: temperatura, composición de la disolución y estado de la capa de óxido. Si la capa ha sido formada a la temperatura ambiente se disuelve por carbonato o bicarbonato sódico a pH 8'4, pero si la capa de óxido se se ha formado a 210º C, siendo por tanto más gruesa, se necesita un pH de 11'2 (13). Si se adicionan haluros se precisa un pH superior para iniciar el ataque, elevándose por ejemplo de 8'4 a 9'5 por la adición de 0'06 % de ClNa.

En los álcalis fuertes se disuelve el estaño formando estannatos. El NaOH 0'1 N a 37'5º C produce una pérdida de peso en el estaño de 27 mdd. y se eleva a 600 mdd. añadiendo un 5 % de MnO_4K. Con NaOH al 20 % junto a un 2'5 % de ácido pícrico la velocidad se eleva a 3310 mdd. (52).

El estaño es anódico respecto al acero en este medio por lo que se acelera el ataque del estaño si estos dos metales se encuentran en contacto, y como el acero puede desprender hidrógeno la corrosión puede tener lugar aun en ausencia de oxígeno.

La adición de aniones tales como fosfato, perborato y cromato, o sulfito sódico (que actúa como desoxidante) con detergentes alcalinos, produce una reducción de la acción corrosiva sobre el estaño (53), pero los iones sulfuro activan el ataque.

Acción de las sales.—Las sales con reacción ácida como el Cl_3 Al. en presencia de oxidantes, y las sales oxidantes como el Cl_3 Fe, tienen una acción corrosiva muy fuerte.

Las sales de reacción neutra no eliminan la capa de óxido sobre la superficie del estaño, ofreciendo dos comportamientos distintos: a) las disoluciones de las sales que no forman precipitado con los iones estannosos (cloruro, bromuro, clorato, perclorato, sulfato, nitrato) atacan al estaño haciendo crecer la capa de óxido y forman los clásicos puntos negros, o bien tienden a un ataque localizado dando lugar a perforaciones por agujeros; b) las disoluciones que forman precipitados estables, como en el caso de iodato, borato, fosfato, cromato, tiocianato, ioduro, nitrito, sulfito, bicarbonato, ferricianuro y ferrocianuro, tienden a paralizar el ataque (54).

Uno de los hechos mas característicos de la corrosión del estaño es la formación de manchas y puntos negros rodeados de colores, ama-

rillo y malva, debidos a interferencias. En presencia de sales de reacción neutra que no formen precipitado con el estaño, el metal se ataca haciendo crecer la capa de óxido, pues en estas condiciones el producto anódico de la corrosión es el hidróxido estannoso. Cuando se ha consumido mucho OH^- en las áreas anódicas, llega un momento en que se forma una sal de estaño soluble y da lugar a una discontinuidad en la capa que posteriormente seguirá creciendo. Esta discontinuidad es en realidad un punto no reflejante, y por eso aparece negro aunque también gris y aun brillante a ciertas luces.

Este aspecto típico de la corrosión del estaño sólo puede darse con sales que no formen precipitados con estaño, pues sólo una pequeña cantidad de sales que formen precipitado puede determinar que no se formen los puntos negros; también se requiere que no esté el estaño previamente protegido por óxido, y si es así aparecen las manchas en los puntos débiles de esta capa de óxido. Los cloruros son los más activos en este sentido, dándose la particularidad que los Ca y NH_4^+ hacen aumentar la extensión de estos puntos, no así los de Na y K.

Este tipo de corrosión, aunque raramente, puede ser peligroso y producir perforaciones.

Para evitar este hecho, aparte de eliminar las sales perjudiciales tales como los cloruros, no siempre posible, se ha indicado la protección catódica poniendo el estaño en contacto con aluminio o zinc (55), y también la oxidación anódica mediante una corriente exterior. En otras ocasiones puede bastar una elevación del pH o adicionar fosfato sódico.

Para su estudio, este fenómeno ha sido reproducido en el laboratorio por oxidación anódica con una corriente procedente del exterior. Puede consultarse a este respecto a R. Kerr (56) y T. P. Hoar (57).

También es frecuente la aparición de manchas amarillas en la superficie de los botes de hojalata después de largos almacenamientos, debidas a un efecto corrosivo de tipo anódico por aireación diferencial.

EFECTO DE LAS IMPUREZAS. ALEACIONES DE ESTAÑO

Ya hemos hecho mención anteriormente al hecho de que desde la Antigüedad se suele alear el estaño con otros elementos, principalmente plomo, con el fin de endurecerlo. Las proporciones suelen ser variables pero en todos los casos se observa una buena resistencia a la corrosión, si bien, la cantidad de plomo que pasa a los líquidos contenidos en vasijas de este material es peligrosa, y moderadamente se tiende a prescindir del plomo cuando se trata de envasar alimentos. Hoy se hace más uso, con el mismo fin, del antimonio y cobre en cantidad total superior al 10 %, llamándole algunos a este nuevo material «metal Britannia».

Las aleaciones de estaño suelen parecerse bastante al metal puro en sus propiedades, aunque suele disminuir su resistencia al oscurecimiento.

Una aleación muy interesante, aunque algo frágil, es cobre con 32 % de estaño, que ya se utilizó en la Antigüedad para fabricar espejos y aun hoy se emplea en aparatos ópticos. Otras aleaciones muy conocidas cobre-estaño son los bronces y los latones. El estaño aporta en ellas mayor resistencia a la corrosión y mejores propiedades mecánicas.

La corrosión del bronce en la atmósfera produce una capa verde sobre una superficie de sales básicas, como en el cobre, principalmente sulfato. Esta capa es adherente, protectora y de agradable aspecto. El bronce tiene también buena resistencia a la corrosión con fatiga, superior a otras aleaciones de cobre. Las aleaciones de cobre y estaño parecen resistir mejor que otras el efecto corrosivo del agua de mar, especialmente por encima de 10 % de estaño.

El antimonio (5 %) parece prestar cierta resistencia a la corrosión por puntos negros en el estaño, pero la aplicación de 1 a 3 % de cobre neutraliza este mejoramiento. En cualquier caso, tanto el antimonio como el cobre juntos o separados, disminuyen la acción corrosiva del ClH, aunque no tienen efecto sobre la corrosión por ácido cítrico.

También se emplean algunos metales, especialmente cobre y anti-

monio, en cantidades muy pequeñas para dar una mayor dureza a las hojas de estaño, y a veces también para mejorar su resistencia a la corrosión o sus propiedades mecánicas. Con gran frecuencia estos metales acompañan al estaño como simples impurezas difíciles de eliminar.

Se ha comprobado que la exposición al agua del mar produce una mayor tendencia a la perforación conforme el metal es más puro, y en una atmósfera industrial es también mayor en este caso la pérdida de peso. En una atmósfera normal no se ha apreciado efecto especial por la presencia de 2'2 % de antimonio, pero se ha notado una ligera acción adversa por la presencia de 0'2 % de cobre.

La corrosión por ácido cítrico (0'5— 1 %), en presencia de aire, se ve disminuída por la adición de 0'25 y 0'5 % de antimonio, aunque una posterior adición no produce ya efecto, como hemos visto anteriormente. La adición de bismuto reduce el efecto corrosivo algo más que el antimonio.

La diferencia en el comportamiento del estaño por los agentes corrosivos en presencia de antimonio a distintas concentraciones, se aprecia también ante el ácido clorhídrico: a mayores concentraciones disminuye el ataque, pero una cantidad del orden de 0'01 % de antimonio aumenta la velocidad del ataque. El bismuto disminuye la velocidad de ataque por ClH a cualquier concentración.

El cobre y el antimonio aumenta algo la corrosión por carbonato sódico.

El aluminio es muy perjudicial en el estaño aun en pequeñas cantidades cuando se expone a una atmósfera húmeda. Una aleación estaño—aluminio con 50 % de éste descompone el agua con desprendimiento de hidrógeno (57) (58). El aluminio favorece la corrosión intercristalina. Por esta razón es esencial eliminar el aluminio de las hojas de papel de estaño, aunque se ha encontrado útil la presencia de aluminio en aleaciones utilizadas en cierres, como luego veremos.

El magnesio es también muy perjudicial, siendo rápidamente corroída por agua una aleación que contenga 5 % de magnesio; se ha encontrado tolerable la cantidad de 0'1 % de magnesio.

Las aleaciones de zinc y estaño se han empleado en las válvulas de seguridad de los recipientes a presión, aunque algunos autores no

las consideran aptas por su corrosión. Se ha podido comprobar que una adición de zinc por encima de 15 % produce corrosión intercristalina en la atmósfera. Las aleaciones que contienen 8-20 % de zinc se han utilizado para tapar botellas de leche (40) con buen resultado, y también se considera como resistente a la corrosión una capa de aleación estaño—zinc sobre otros metales.

El indio, el zinc y el fósforo (en un 0'1 %) impiden el engrosamiento de la capa de óxido cuando se calienta el estaño al aire. Tienen también un efecto beneficioso ante la corrosión del cloruro sódico, el carbonato sódico y otros medios alcalinos.

Son bastante utilizadas los revestimientos de aleaciones de estaño sobre otros metales, en vez del revestimiento de estaño solo. Uno de los más empleados es el revestimiento de la aleación estaño—plomo sobre acero y cobre, conseguido generalmente por inmersión en caliente aunque también por electrodeposición (59) y por contacto. Las proporciones más utilizadas son 25 %, 15 % y entre 2 a 10 % de estaño, aunque se suelen considerar como capas únicamente de plomo aquellas que contienen por debajo de 5 % de estaño. Los espesores varían entre 0'0004 mm. a 0'02 mm. Las ventajas que se obtienen con este revestimiento son: 1) más bajo coste; 2) una temperatura de fabricación por el método de inmersión más baja que con el estaño solo, reduciendo la cantidad de aleación con el cobre; 3) mejor resistencia a la corrosión en atmósfera que contenga mayor cantidad de óxidos o azufre. A cambio tiene ciertas desventajas como son el peor aspecto, no es útil para envasar alimentos, y mayor ataque con agentes que afecten al plomo. Se utiliza para tanques de gasolina en vehículos, radiadores de automóviles, cámaras de combustión, intercambiadores de calor, estructuras brillantes de edificios, etc. La capa de aleación estaño—plomo es catódica frente al acero, lo que le hace inapropiada para ser utilizada en piezas sumergidas en líquidos, especialmente si son muy conductores. En una atmósfera industrial es más resistente esta capa de aleación estaño—plomo que el zinc, pero éste es superior en una atmósfera marina. El producto de corrosión es una capa blanca de sulfato de plomo. Se procura mejorar las propiedades de este revestimiento con tratamientos químicos posteriores, con PO_4Na_3, o con resinas y lacas.

Otra capa utilizada en artículos para la industria y para uso doméstico es la aleación estaño-zinc producida por codeposición electrolítica (60), (61), (62). Se ha encontrado como composición más adecuada 80 % de estaño 20 % de zinc, pues a mayores concentraciones de zinc (30 %) el material se parece más al zinc, teniendo lugar fuerte corrosión de la capa; si la proporción es de 14 %, se corroe el acero base a través de los poros de la capa.

Como el tamaño de grano es muy fino, suele dar completa protección con poco espesor, por ejemplo 0'0075 mm., recomendado para mayor seguridad 0'0125 mm. Se aplica en el revestimiento de piezas de motores, de máquinas de escribir, etc. siendo su resistencia a la corrosión inferior a la del zinc pero igual o superior a la del cadmio. Se ha intentado mejorar sus características por tratamiento con ácido crómico.

El revestimiento de aleación estaño- cadmio (75 %-25 %), (63), (64) tiene muchas menos aplicaciones, aunque se le ha encontrado una buena resistencia a la corrosión sometido a un rociado de disoluciones salinas.

También se han electrodepositado los bronces (65) (66) (67) especialmente con fines decorativos, ofreciendo los mismos aspectos respecto a la corrosión que ya hemos señalado anteriormente, recordando únicamente que el estaño es anódico respecto al cobre, y la aleación Sn-Cu catódica respecto al cobre.

Un revestimiento de grandes posibilidades es el de aleación estaño-níquel, aunque hasta ahora no ha adquirido demasiada difusión por las dificultades de su deposición que ya van siendo superadas (68) (69). Se caracteriza por su dureza, resistencia a la corrosión por ácido nítrico (con un 18-25 % de níquel), brillo, resistencia a disoluciones muy ácidas (pH 1'2), a disoluciones neutras y básicas, no se decolora por la presencia de SH_2 o SO_2, etc. Es catódico respecto al latón y al acero en la atmósfera, por lo que ha de evitarse la presencia de poros en el revestimiento cuando se opera en estas condiciones.

En (43) se pueden encontrar algunas normas sobre pureza del estaño, aleaciones, soldadura, etc.

CORROSION DE LA HOJALATA

Los hechos más importantes que determinan la utilización de un revestimiento de estaño sobre el acero son: 1) la protección mecánica que aporta la capa de estaño, y 2) la naturaleza del par Fe-Sn.

En contacto con la atmósfera, con agua o disoluciones de sales minerales, el hierro es anódico respecto al estaño, lo que significa que tiende a pasar a Fe^{+2} mientras que el estaño no sufre corrosión alguna; en atmósfera marina el estaño puede ser anódico respecto al hierro. Si la capa es totalmente homogénea se comporta como si fuera únicamente estaño, pero como esto no es lo frecuente sino que el hierro está expuesto en multitud de orificios y discontinuidades producidas a veces durante la fabricación, puede dar lugar a perforaciones por esas discontinuidades, siendo el estaño un activador de la corrosión del hierro en estas condiciones. Se ha podido comprobar que un revestimiento electrolítico de un espesor de 0'0075 mm. a 0'025 mm. presenta muy pronto algunos puntos de orín en una atmósfera urbana, pero no reviste caracteres de gravedad.

Una capa de 0'075 mm. de espesor proporciona buena protección, apareciendo después de una exposición de cinco años a una atmósfera urbana sólo unos pocos puntos de orín, cubriéndose el 5 % de su superficie en una atmósfera rural en un tiempo que oscila entre 2'8 y 3'6 años (70).

Ocurre con frecuencia que el orín producido en los orificios se extiende por debajo de la capa de estaño, y aunque ésta proporciona protección mecánica durante algún tiempo, termina por desprenderse en forma de escamas.

Otras veces la velocidad de corrosión del hierro se ve disminuída por el pequeño tamaño de los poros y la acumulación de orín, que da lugar a una gran resistencia eléctrica que al disminuir la corriente evita la activación electroquímica.

Desde luego puede resultar muy peligroso para la vida de este revestimiento la humedad intensa o persistente, como la producida por

la lluvia, o la condensación de vapor de agua sobre su superficie, o la producida por las etiquetas sobre todo si han sido fijadas con pastas higroscópicas. Se ha intentado luchar con esta frecuente causa de corrosión protegiendo el recipiente de estaño con papel impregnado con 5 % de benzoato sódico con tal que tenga menos del 1 % de cloruro, o también usando carbonato de cicloexamina como inhibidor de la fase vapor.

Para la protección atmosférica se ha ensayado con éxito (al menos en recubrimientos de 10'95 gr. por m^2) el tratamiento con una disolución de fosfato-dicromato alcalinos. Un tratamiento con cromato sódico protege de otros ataques en medio ácido, básico o neutro (71). También se ha ensayado el tratamiento con una emulsión acuosa de algunas ceras y aceites, y con la aplicación de un barnizado exterior (72).

En contacto con los alimentos, la corrosión viene determinada por el hecho de que el par Fe-Sn sufre una inversión en presencia de aniones orgánicos complejantes del estaño, haciendo que el hierro pase a ser catódico respecto al estaño, por lo que se disuelve éste y se evita el peligro de las perforaciones en las áreas expuestas del acero base (*).

No obstante, al cambiar el potencial del par Fe-Sn en sentido de hacerse más catódico el hierro, puede dar lugar a que se reduzca $H+$ sobre él produciendo abombamiento de los botes debidos al H_2. Con frecuencia el H_2 producido se difunde al exterior a través de los poros de la capa de estaño, pero otras veces no ocurre así y los botes se abomban produciendo alarma en el consumidor que supone que ello se debe a descomposición del producto.

En contra de lo que pudiera entenderse en una primera consideración, la adición de ácidos de frutos a productos dulces a conservar reducen la velocidad de formación de H_2 . Una razón para esto puede ser que los inhibidores naturales, esencialmente partículas coloidades, adquieren una carga positiva a valor bajo de pH e irán hacia el metal más fácilmente (73). Así, se ha asegurado en muchos casos la vida de los botes con la adición de un 5 % de ácido cítrico.

No se puede generalizar considerando que todos los ácidos orgánicos hacen que el estaño se comporte anódicamente respecto al acero;

(*) En ácido cítrico 0'1 M el potencial del hierro es —0'24 v y el del estaño —0'39 v aproximadamente (74).

esto depende de la depresión de la concentración de iones Sn++ formados, de la concentración del ácido y de la presencia de otras substancias que puedan eliminar los iones estannosos. Se ha podido comprobar que el ácido cítrico, el ácido oxálico, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico (estos dos últimos a pH<1) mantienen el carácter anódico del estaño (74) (49), en ácido málico 0'75 % (correspondiente a la acidez del jugo de manzanas) tiene un carácter alternativo, y en disoluciones equivalentes a la anteriormente citada de ácido málico, de ácido acético, ácido malónico, ácido succínico, y ácidos clorhídrico y sulfúrico a un pH superior a 1, el estaño es catódico respecto al acero; la adición de substancias que eliminen los iones estannosos vuelven al estaño el carácter anódico (75) (76).

Un factor importantísimo en la inhibición de la corrosión, a su vez, es la presencia en la disolución de Sn++ el cual reduce el ataque del hierro; esta reducción del ataque es más notoria aún en presencia de alimentos que contienen azufre, quizás debido a su eliminación por los iones estannosos (77). La adición de dos partes por millón de Sn++ reduce la velocidad de corrosión por ácido cítrico en 0'5 %.

Los revestimientos de estaño pueden resistir una amplia gama de productos y de condiciones, pero de un modo general conviene apartarle de los electrolitos fuertes (Cl^-, $SO_4^{=}$, etc.) y se le debe mantener en un medio ligeramente alcalino (pH 8-9). En condiciones alcalinas más elevadas, pH superior a 10, se puede atacar el estaño, aunque el acero queda salvaguardado al ser catódico respecto al estaño. Se puede desprender hidrógeno también, pero no es tan probable como con ácidos.

El fenol produce un ligero ataque; el petróleo, aceites y otros disolventes orgánicos no producen ningún efecto. La gasolina no produce ataque pero si existe una pequeña cantidad de agua se corroe rápidamente al ser el acero anódico respecto al estaño en estas condiciones. Los insecticidas, fertilizantes, etc., no producen acción sobre la hojalata con tal de que estén completamente secos. Se ha pensado que el amoníaco gaseoso ha sido el responsable en ciertos experimentos, del ataque a la hojalata produciendo orín en los poros (78).

Al mismo tiempo la corrosión del hierro disminuye conforme aumenta la del estaño, lo que se comprueba observando los datos de la tabla XIV.

TABLA XIV

Corrosión de Fe por ácidos orgánicos diluídos, acoplado a Sn y en presencia de iones Sn^{++}

Probetas: 2,5 × 4'0 cm. de acero laminado en frío, y lámina de Sn
Exposición: 210 horas en temperatura ambiente, ausencia de aire
Acidez equivalente a 0'75 % de ácido málico

Acido	Velocidad de corrosión en mdd			
	Fe, sólo	Sn, sólo	Pérdida de peso de Fe en contacto con Sn	Pérdida de peso en presencia de Sn, sin contc.
Cítrico	26	0'51	2'2	3'9
Málico	12	0'68	2'5	2'3
Acético	11	0'97	7'6	5'5
Malónico	34	0'74	12'3	6'4
Succínico	15	0'62	10'6	5'8

Existe un gran número de substancias orgánicas que favorecen el ataque del estaño y su paso a Sn^{++} en la disolución, debido a su efecto complejante. Los citratos, tartratos, tiourea y otros compuestos pueden evitar el ataque sobre el acero de la hojalata por este mecanismo.

Otros factores importantes que pueden determinar la corrosión en el interior de un bote de hojalata son: 1) la presencia o ausencia de aire; 2) la temperatura; 3) barnizado, y 4) la naturaleza del acero base.

Influencia del oxígeno.—En la corrosión de la hojalata es muy importante, sobre todo en los alimentos menos ácidos, por lo que es imprescindible la ausencia del mismo en el interior de los recipientes de este material si se quiere asegurar la ausencia de corrosión. No obstante, hay que tener en cuenta que en los frutos coloreados que contienen antocianas, estos pigmentos pueden adoptar el papel de aceptores de hidrógeno, permitiendo así la corrosión aun en ausencia de oxígeno.

La temperatura.—Es otro factor muy importante; un aumento de diez grados (de 27° C a 37° C) puede reducir la vida del envase en la mitad del tiempo. Para algunos frutos la diferencia puede ser aún mayor (79).

Barnizado.—Se ha extendido el uso de un barnizado interior después del mecanizado de los envases de hojalata, para evitar tanto el efecto de la producción de H_2 en las discontinuidades donde aparece el acero, como el oscurecimiento de ciertos productos que contienen azufre, tales como guisantes, pescados, etc., y la decoloración de los frutos coloreados, tales como cerezas, fresas, etc.

Los recipientes de estaño para la cerveza requieren un revestimiento de este tipo, ya que se enturbia y produce mal sabor en contacto con el estaño o el hierro.

Las sales de hierro estimulan también la oxidación de los ácidos grasos de la leche y por eso es fundamental en este caso evitar la corrosión del hierro. El estaño cambia el color rojo de la fruta en color malva pálido, y el hierro y el cobre lo vuelven negro o gris, debido todo ello a la formación de sales metálicas de las antocianas en la fruta, y otras veces por reducción (80).

También se intenta evitar el efecto corrosivo sobre los recubrimientos de estaño muy tenues, que en un corto espacio de tiempo, después de almacenado un producto, hubiera desaparecido en gran parte quedando el acero sin protección .

Sin embargo, en algunas ocasiones puede ser perjudicial esta capa de barnizado, bien porque impide la difusión de H_2 producido en una discontinuidad del barnizado y aumenta con ello la posibilidad de abombamiento de los botes, o bien que por esta razón quede un área de hierro sin la protección galvánica del estaño, o que evite la formación de Sn^{++}, y llegue a producirse un ataque intenso (81) (82).

Se ha visto anteriormente que un procedimiento de producir una capa protectora es mediante un tratamiento con cromato o fosfato (83) (84) o bien producir una capa de óxido compacto; los cromatos residuales son tóxicos y se requiere una buena limpieza posterior.

Un proceso recientemente desarrollado es un tratamiento con una disolución que contiene 10 gr. de NaOH, 3 gr. de $Cr_2O_7Na_2$ y una pequeña cantidad de un agente humectante, todo en un litro de agua, a 85-95° C y un tiempo de inmersión de alrededor de 3 segundos; proporciona una capa protectora que constituye una buena defensa contra el ataque por compuestos de azufre (71).

No se utilizan esmaltes vítreos en los envases para alimentos. Los

esmaltes no son elásticos y pueden saltar por aislamiento si están en contacto con chapas no muy consistentes, además de que existe una gran discrepancia de coeficientes de dilatación.

Se utiliza un barnizado a base de resinas que tienen la propiedad de termoendurecerse (esmaltes de estufa). Se han empleado el nylon, el politeno y otros, aunque el primero no es muy buen resistente a los ácidos. Entre los materiales plásticos de mayor éxito se encuentran los del grupo fenol-formaldehido que tienen el inconveniente de sus productos residuales tóxicos (85). Otros revestimientos consisten en una laca de rápido secado (86), y se ha investigado la posibilidad de depositar esta capa electrolíticamente a partir de una emulsión de una laca oleoresinosa en medio alcalino poniendo como ánodo la superficie a revestir (87). Otros métodos pueden consultarse en la bibliografía (88) (89) (90).

En los laboratorios del Centro de Investigación de Frutos y Conservas (C. S. I. C.) y del Instituto de Orientación y Asistencia Técnica del Sureste de España, se han realizado ensayos con resultado positivo para adaptar resinas constituídas por poliuretanos al barnizado de los botes de conserva. Estos poliuretanos están constituídos por poliisocianatos y compuestos polihidroxilados, generalmente poliesteres que tienen una determinada proporción de oxidrilos, la cual se consigue por mezcla de productos de esterificación incompleta de polioles con ácidos policarboxílicos. Como resultado se consigue una película con gran resistencia a los agresivos químicos, gran adhesividad, gran brillo, falta de color y olor, muy uniformes, carentes de actividad fisiológica, e insoluble en disolventes polares y no polares una vez curadas (91).

Composición del acero base.—Algunos elementos que entran en la composición del acero tienen gran influencia en la corrosión de la hojalata. De un modo general se ha encontrado que el fósforo y el azufre son perjudiciales, mientras el cobre (en una proporción de 0'16 a 0'21 por ciento) es beneficioso (92) (93) (94) (95). No obstante, el cobre parece ser perjudicial en los recipientes que han sido barnizados.

El silicio parece ser perjudicial por el hecho de favorecer el agrietamiento del acero. El níquel y el cromo también parecen ser nocivos (94). El manganeso, carbono y azufre, tienen en realidad, muy poco

efecto, y el titanio parece hacer más resistente el acero a la perforación. El contenido en no metales suele ser nocivo.

La American Can Co, (95) ha publicado una revisión sobre el efecto del envasado en hojalata sobre las vitaminas, rangos de pH óptimos y tipos de envase adecuados a cada especificación.

Lo más apropiado sería disponer de un acero especial para cada producto, pero como esto no es posible se recomienda uno de tipo medio que contenga un 0'015 % de P, 0'05 % de S, 0'01 % de Si, 0'06 % de Cu, y evitar en todo lo posible el Ni, Cr, Mn y As.

Para productos sólo moderadamente corrosivos puede aceptarse 0'02 % de P, 0'2 de Cu, 0'05 % de S y control menos riguroso de Ni, Cr, Mo y As (12).

SOLDADURA

La soldadura consume la mayor cantidad de estaño total después de la fabricación de la hojalata.

Con la soldadura se pretende unir metales en un perfecto contacto y con la mayor seguridad posible. El estaño es el metal que permite conseguir estas características casi con carácter único, pues en estado fundido se puede adherir a la superficie de otros metales que se encuentran lejos de su punto de fusión, debido a que se establece rápidamente una aleación del estaño con el metal que favorece la unión. El cadmio y el zinc se aplican en alguna ocasión para soldar, pero prácticamente siempre mezclado con estaño exactamente igual que el plomo, el cual por sí mismo no tiene casi en absoluto poder de adhesión a otros metales. El plomo se puede utilizar también para soldar aleado con níquel y con plata.

Los metales de soldar se pueden agrupar en duros (de alto punto de fusión) y blandos (de bajo punto de fusión), siendo estos últimos mezclas en distintas proporciones de plomo y estaño, y a veces antimonio (6 %) que rebaja el punto de fusión y según algunos autores le da mayor resistencia a la soldadura (1). Parece ser, sin embargo, que tanto el plomo como el antimonio se usan en estas aleaciones con el único fin de rebajar el precio. Las proporciones más corrientes son Sn: Pb

en 2:1, 1:1, y 1:2, que ya eran conocidas en la Antigüedad. La aleación con la primera proporción funde y se solidifica rápidamente, mientras que la tercera tiene una transición gradual del estado sólido al líquido durante un rango considerable de temperatura. Entre estas proporciones opuestas de estaño y plomo, todas las propiedades varían gradualmente. La proporción óptima es difícil de deducir por consideraciones teóricas, y así en Inglaterra se establece que el metal para soldar no debe tener menos del 29 % de estaño (generalmente 32 a 35 por ciento), y en Estados Unidos se utiliza 38 %.

Estas aleaciones de soldar Sn-Pb en cualquier proporción no se utilizan por encima de 150° C. Para mayores temperaturas se utiliza estaño (97 %) - antimonio (3 %), sin trazas de plomo, con lo que resulta útil a 200° C. Otra aleación para alta temperatura es estaño (< 1 %)-plomo (96'...%) - plata (3'...%) que se puede utilizar hasta cerca de 300° C (el plomo funde a 327'4° C y el estaño a 232° C).

La capa de óxido que pueda existir sobre cualquier metal es un impedimento importante para establecer la soldadura con estaño, por lo que es necesario eliminarla. Los productos generalmente utilizados para este fin, ácido clorhídrico y cloruro de aluminio, son muy corrosivos por lo que deben limpiarse con agua pura o con agua alcalinizada después de la operación.

Otras veces se utiliza, para la eliminación de óxidos, otros productos menos corrosivos, ácido fosfórico (para acero, cobre y latón), fosfato de anilina, urea y ácido glutámico, mezcla de anilina (51 cc.) ácido fosfórico (34 cc.) y estilen glicol (40 cc.), resinas, etc. Las resinas no suelen ser muy activas, por lo que se les adiciona ácidos débiles como láctico u oléico. En Inglaterra está prescrito que estas disoluciones no contengan más de 0'5 % de haluro, y no deben contener substancias que dejen residuos higroscópicos o corrosivos.

A efectos de corrosión se debe tener en cuenta que la soldadura expone una pequeña superficie en contacto con una gran superficie de otro metal. La soldadura es anódica respecto al cobre, no siendo apreciable el efecto producido en utensilios domésticos, pero siendo grave en agua de mar o ante disoluciones de substancias que proporcionen una gran conductividad. La soldadura presenta también una diferencia de potencial respecto al estaño que la hace disolverse, pudiendo

presentar un carácter peligroso en los alimentos envasados por el paso de iones Sn++ y Pb++ en grandes cantidades. Se procura por esto realizar la soldadura fuera del alcance de los productos alimenticios. Se recomienda que los límites máximos de impureza en soldadura sean Sb 0'4 %; Cu, 0'008 %; Fe 0'02 %; Al, 0'005 %; Bi 0'025 % y As, 0'05 %. En Inglaterra se adoptan estos límites: Al, 0'001 %; Zn, 0'001 %; Cd, 0'001 %; Fe, 0'02 %; Ni, 0'002 %; Bi, 0'002 %; As, 0'02 %; Cu, 0'3 %; Sb, 0'5 % y Ag, 1'5 %.

La soldadura con aleaciones Sn-Pb son catódicas respecto al hierro, al plomo y al zinc, y es anódica respecto al metal Monel en agua a 200° C.

Otras aleaciones de estaño, de bajo punto de fusión, encuentran aplicaciones distintas de la soldadura, (97) como en las válvulas de seguridad de las ollas a presión; éstas pueden reaccionar con sales procedentes del interior a la alta temperatura del horno y dar lugar a otras eleaciones de mayor punto de fusión, con lo que pierden las características por las que se utilizan.

Algunas aleaciones de estaño, plomo, cobre y antimonio, llamadas a veces aleaciones de Babbitt, se utilizan en cierres lubricados (98). Como generalmente el agua no tiene acceso a ellas no tiene lugar una corrosión importante, aunque es necesario considerar su contacto con aceites y otros metales. No obstante, en ningún caso reviste gravedad el efecto corrosivo.

LIMPIEZA DE OBJETOS DE ESTAÑO. ESTERILIZACION

La limpieza de los utensilios estañados usados diariamente da lugar a un problema importante de corrosión, ya que el carbonato sódico generalmente utilizado disuelve el estaño sobre todo en presencia de aire. Se puede disminuir algo este efecto corrosivo añadiendo al carbonato sulfito sódico (10 %) que hace el papel de reductor (99). Se han utilizado otras mezclas tales como $PO_4\ Na_3$ y $CrO_4\ Na_2$ (que por ser venenoso se requiere un buen lavado posterior) que proporcionan una capa protectora sobre el estaño, y a veces un ácido orgánico que contenga un inhibidor de la corrosión.

Un buen procedimiento para evitar esta corrosión es provocar previamente la formación de una capa de óxido homogénea, por exposición al aire o por tratamiento químico, la cual puede resistir bastante bien el ataque por carbonato.

A veces se cubre de estaño, de un depósito escamoso producido por el agua o la leche y es necesario limpiarlo. No debe utilizarse ácido nítrico, sino ácidos débiles en unión de detergentes orgánicos.

También se deben evitar los abrasivos en la limpieza del estaño, ya que pueden separarlo mecánicamente y dar lugar a una discontinuidad en la capa de óxido o formar rasguños que favorezcan la corrosión.

Las operaciones de esterilización tienen gran importancia desde el punto de vista de la corrosión, ya que el agua utilizada en baños María o las salmueras, pueden tener una notable actividad. Substancias químicas utilizadas como esterilizadores, tales como hipoclorito o cloramina T, pueden ser muy corrosivas si se emplean en altas concentraciones. Así, una cantidad tal como 200 pmm. de cloruro es bastante corrosiva. La adición de silicato al hipoclorito rebaja su peligrosidad.

APLICACIONES DE LA HOJALATA AL ENVASADO DE ALIMENTOS

En los apartados anteriores se ha venido haciendo referencia a esta aplicación de la hojalata, la más importante de todas sus aplicaciones, y a los principios químico-físicos que determinan su comportamiento.

Al envasar los alimentos se pretende aislarlos de los agentes que ocasionan su deterioro, conservando así sus propiedades por más tiempo, y facilitar también su transporte y consumo. La hojalata reúne unas características óptimas para conseguuir este propósito, debido como ya hemos expuesto a su resistencia a la corrosión, que a su vez determina la permanencia de su brillo y buen aspecto, fácil soldadura, solidez, economía, facilidad para retener la pintura de etiquetas, y no introduce iones tóxicos en el producto.

Existen sin embargo productos, o algunos comportamientos particulares de productos, que son incompatibles con el uso de envases de

hojalata, pues pueden producir un grave perjuicio sobre el envase o el producto envasado. En lo que sigue se expone el comportamiento de los alimentos más corrientemente envasados, examinando sus ventajas y posibles incompatibilidades.

La leche es un producto que produce muy poco efecto sobre el estaño, y de ahí que se utilice tanto para su envasado, manipulación y almacenamiento. Los datos conocidos, pueden verse en las tablas XV y XVI.

TABLA XV

Efecto de la leche azucarada sobre el estaño, con agitación (100)

Temperatura	mdd
74'4 °C	3 — 0
43'8	3'8 — 3
35'0	3'1 — 1'5
23'8	3'1 — 1'5

TABLA XVI

Corrosión del estaño por leche, sin agitación, en inmersión parcial (101)

Producto	Temperatura	Duración del ensayo	mdd
Leche dulce	38'8 °C	5 días	1'5
	75	5 horas	6'7
Leche agria	54'4	5 días	2'4
	38'8	2 días	1'1
Nata dulce	38'8	5 días	0'17
	75	5 horas	11'0
Nata agria	38'8	5 días	0'61
	75	5 horas	6'7
Nata azucarada y neutralizada	75	5 horas	11'0

Se ha observado algunas veces una acción local, con producción de puntos negros, aunque esto solo ocurre ocasionalmente y no reviste gravedad. Para evitar esta acción, se ha propuesto poner en íntimo contacto con el estaño una superficie de zinc o aluminio que le proporcione protección catódica (102).

Se utiliza a veces para recipientes de leche, cobre revestido de estaño por electrodeposición, encontrándose que una capa de 0'0005 mm. 0'001 mm. o 0'0015 mm. de espesor apenas da lugar al paso de cobre a la leche (40).

Una capa de estaño de 0'01875 mm. sobre plomo no daba lugar a paso apreciable de plomo a la leche, pero la nata sí disolvía una cantidad apreciable. Esta diferencia se ha atribuído a la formación de un compuesto proteínico de plomo insoluble en la leche, y a la formación de un compuesto soluble de plomo con los ácidos grasos de la nata en cada uno, respectivamente. De todos modos, el plomo es suficientemente peligroso para tener necesidad de llevar un cuidado especial en su utilización.

También hicimos referencia anteriormente al efecto de oxidación de los ácidos grasos de la leche por el hierro, lo que hacía necesario aplicar un barnizado a los envases de hojalata para que evitaran al máximo la corrosión del acero a través de los poros del revestimiento.

Uno de los productos con los que ha ocasionado más problemas es la cerveza. En general produce sólo un despreciable ataque sobre el estaño, pero con frecuencia ocasiona enturbiamiento debido probablemente a una reacción entre las trazas de estaño con las proteinas. Este efecto desaparece después de un cierto tiempo por la formación de una capa protectora. Se observó también que el enturbiamiento aumentaba con la acidez, y que el ácido carbónico no tenía efecto. La pequeña cantidad de Fe^{++} producido por la corrosión del acero en los poros de la hojalata tiene un efecto muy perjudicial sobre el sabor de la cerveza. Siempre se ha recomendado para evitar esta acción la formación de una capa protectora (103) (104), y actualmente se recomienda un buen barnizado.

Las hojas de estaño han tenido buena acogida para envolver queso debido a su resistencia al empañamiento y porque se adhiere mejor que su competidor en esta industria, el aluminio. Algunas veces los

agentes emulsionantes utilizados en la preparación del queso atacan al estaño, especialmente los fosfatos que tienen una acidez inferior a la correspondiente a un pH 5'8. Es aconsejable el empleo sobre el estaño de un barniz fino y transparente.

El vino no puede mantener su calidad en contacto con el estaño, ya que una cantidad del orden de 3 mg. por litro causa decoloración y turbidez, y el vino ataca al estaño lo suficiente para alcanzar muy pronto esa cantidad.

Se ha encontrado que el aceite de oliva tiene una ligera acción inicial sobre el estaño que cesa pronto (105).

Las carnes, hortalizas y productos marinos, que contienen compuestos de azufre, pueden llegar a manchar la superficie de estaño y aun producir sulfuro ferroso negro en las discontinuidades de la capa de estaño de la hojalata. Se han hecho muchas observaciones sobre esta acción, habiéndose podido concretar que la facilidad de empañamiento con langostas está relacionada con la estación en que se ha realizado la captura y aumenta con el intervalo de tiempo transcurrido entre este momento y el del envasado. Para los cereales, la facilidad de empañamiento aumenta con la madurez del producto y con el tiempo y temperatura de la preparación (13). El sulfuro de hierro no se deposita a pH por debajo de 6,5 (106). El óxido de zinc también evita el empañamiento por absorción de los compuestos de azufre. por lo que se han utilizado envases revestidos con una capa de OZn aunque de este modo quedan de color blanco. También se han utilizado otros revestimientos protectores semejantes a los que discutimos en otro apartado.

Otros productos marinos contienen aminas que pueden atacar al estaño.

Los compuestos de azufre, tan peligrosos por su acción corrosiva sobre la hojalata, pueden provenir bien de la misma composición de las substancias a envasar, como acabamos de considerar, o bien como impurezas procedentes de tratamientos químicos de estas substancias o de los recipientes que las contuvieron. Este es el caso del azufre que acompaña generalmente al azúcar, y que puede ser un activador importante de la corrosión. Podemos recordar también que las cerezas se almacenan en un medio sulfito-sulfuroso con el fin de blanquearlas

o conservarlas, el sulfuroso se utiliza para conservar pulpas, y en la preparación de carnes de membrillo, etc., todo lo cual hace que la presencia de compuestos de azufre sea un factor difícil de eliminar en productos alimenticios envasados. La presencia de cobre procedente de calderines actúa también como acelerador de la corrosión (107).

El mejor procedimiento de superar estas dificultades es utilizar hojalata protegida con un barniz.

El azúcar también puede producir acción corrosiva selectiva sobre el hierro, mientras que actúa como inhibidor respecto a la corrosión del estaño. Se ha concretado incluso que la fructosa es la más perjudicial, la glucosa es indiferente, y los azúcares parcialmente invertidos tienen un efecto intermedio (108).

Muchas frutas y hortalizas contienen ácidos cítrico, oxálico u otros, capaces de formar iones complejos con iones de estaño, lo que determina que el estaño actúe anódicamente respecto al acero expuesto en los poros y le proporcione protección, aunque hemos visto anteriormente que determinados ácidos y bajo determinadas concentraciones, puede no mantenerse indefinidamente este carácter del par Sn-Fe.

En la tabla XVII se exponen los resultados de la corrosión sobre el estaño y el hierro por productos alimenticios ácidos desaireados por ebullición (100).

Los jugos de fruta calientes son muy corrosivos (tabla XVIII). En general, la acción de los jugos de frutas en presencia de aire es mayor que con la leche, dándose el valor aproximado de 1 a 25 mdd. para la velocidad de corrosión del estaño por estos jugos a la temperatura ambiente (109).

Clark y Brighton han clasificado los alimentos (respecto a su acción corrosiva) en tres grupos: altamente corrosivos, moderadamente corrosivos y ligeramente corrosivos. Por lo que respecta a frutos y conservas pertenecen al primer grupo los productos muy ricos en antocianas (que funcionan como agentes oxidantes) zarzas, ciruelas, cerezas, grosellas, etc.; al segundo grupo, melocotones, albaricoques, peras, piñas, pomelos, etc.; al tercer grupo, guisantes, maíz, habas, tomates, judías verdes, y en este grupo también entran las carnes y pescados (108).

Ya hemos considerado en otro lugar el papel tan importante que tiene en la activación de la corrosión la presencia de oxígeno, agentes

TABLA XVII

Producto	mg/ dm²/ día	
	Hierro	Estaño
Pomelo	1'8	0'08
Piña	1'5	0'11
Fresa	2'4	0'23
Zarzamora	3'4	0'6
Cerezas negras dulces	3'4	0'26
Cerezas rojas agrias	4'5	0'11
Manzana	0'87 — 1'4	0'019 — 0'36
Remolacha	4'0	1'08
Arándano	3'9	0'32
Baya de sauco	1'4	0'32
Uva	0'86 — 1'4	0'15 — 0'24
Melocotón	2'0 — 0'96	0'017 — 0'035
Frambuesa	2'8	0'096
Tomate	2'1	0'061
Ruibarbo	3'0	2'1

TABLA XVIII

Producto	mdd
Jugo de tomate	220
Jugo de manzana	350
Jugo de limón	128
Jugo de uvas	300

oxidantes, u otros cuyo efecto sea análogo a estos agentes. Es necesario eliminar este activador en lo posible, trabajando en cámara de vacío, o desplazando el aire mediante un chorro de vapor de agua o gases inertes, etc.

El aumento de la acidez de un producto puede actuar como un inhibidor de la corrosión, pues en los productos naturales existen substancias de naturaleza coloidal que adquieren una carga positiva a bajos valores de pH y emigran hacia el metal. El estaño en estas condiciones

se encuentra también con un carácter mucho más anódico respecto al hierro. Estas substancias coloidales pueden proceder del mismo fruto o ser adicionadas posteriormente, por lo general azúcar, gelatina y también tiurea y otros. De este modo resulta que los frutos de menos acidez (pH 4 a 5), tales como ciruelas, cerezas, etc., proporcionan un mayor peligro para la corrosión por producción de H que los de mayor acidez (pH 2'4 a 3'4) como las grosellas. Con frecuencia se aumenta la acidez de muchos productos por adición de ácidos, generalmente cítrico, que facilitan la acción de sus propios inhibidores naturales (110). Otros productos de baja acidez pueden producir una peligrosa acción corrosiva, como ocurre con las espinacas y la remolacha, no pudiéndose elevar su acidez porque puede perjudicar el sabor. La única solución en este caso es la aplicación de un barnizado (111) (112) (113) (114) (115) (116) (117) (118) (119).

En la tabla XIX (100) se resumen las recomendaciones de utilización de la hojalata sin o con barnizado, para diferentes productos.

TABLA XIX

PRODUCTOS Y HORTALIZAS ACIDOS

Producto	pH aprox.	Envase
Manzana	3'4	Hojalata
Salsa de manzana	3'9	Id.
Albaricoques	3'2	Id.
Remolacha	5'3	Id. barnizada
Zarza	3'3	Id. íd.
Cerezas	3'4 — 3'8	Id. íd.
Grosella	3'0	Id.
Pomelo	3'5	Id.
Jugo de pomelo	3'4	Id.
Jugo de naranja	3'6	Id.
Pepinillos	3'9	Id. sola y barnizada
Calabaza	5'0	Id. barnizada
Ciruela	4'0	Id. íd.
Pimientos	4'7 — 5'1	Id.
Melocotones	3'5	Id.
Peras	3'9	Id.
Frambuesa	3'6	Id. barnizada
Ruibarbo	3'2	Id. íd.
Col ácida y fermentada	3'6 — 4'1	Id. sola y barnizada
Fresas	3'4	Id. barnizada
Tomate	4'2 — 4'5	Id. sola y barnizada
Jugo de tomate	4'2 — 4'5	Id. íd. íd.
Pulpa de tomate	4'2 — 4'5	Id.

PRODUCTOS NO ACIDOS y/o PORTADORES DE COMPUESTOS DE AZUFRE

Producto	pH aprox.	Envase
Espárragos blancos	5'6	Hojalata sola y barnizada
Espárragos verdes	5'6	Id.
Alcachofas	variable	Id.
Judías verdes	5'3	Id.
Judías con cerdo	4'6 — 5'2	Id.
Zanahorias	5'0	Id. sola y barnizada
Cereales	6'3	Id. barnizada
Higos	4'9	Id. íd.
Maíz	4'9	Id. sola y barnizada
Cebollas	5'3	Id. barnizada
Guisantes	6'2	Id. sola y barnizada
Patatas	5'4	Id. íd. íd.
Spaghetti	4'8 — 5'4	Id.
Espinacas	6'2	Id.

PRODUCTOS MARINOS

Almejas	6'6 — 6'8	Hojalata barnizada
Gambas	6'9 — 7'7	Id. íd.
Langosta	6'6 — 6'8	Id. sola y barnizada
Ostras	6'6	Id. íd. íd.
Salmón	6'1 — 6'6	Id.
Quisquillas	6'8 — 7'0	Id. barnizada
Sardinas		Id.

PRODUCTOS CARNEOS

Buey	6'2 — 6'3	Hojalata
Pollo	6'3	Id. sola y barnizada
Salchichas de Frankfurt	6'3	Id.
Jamón	6'3	Id.
Salchichas de Viena	5'9 — 6'3	Id.
Lengua	5'8 — 6'0	Id. sola y barnizada

El estaño no es tóxico, habiéndose comprobado únicamente que en una proporción de 280 ppm. se le podía considerar responsable de una ligera irritación intestinal (120). La cantidad de estaño que pasa a la disolución puede permanecer fácilmente por debajo de ese límite (tabla XX) y sobre todo los modernos barnizados tienden a eliminar casi totalmente la presencia de iones metálicos introducidos por corrosión.

TABLA XX (105)

Producto	ppm de estaño introducido			
	1 y 1/2 a 5 meses		10 y 1/2 a 13 meses	
	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.
Judías verdes	97	75	220	154
Cereales	13	3	—	—
Guisantes	32	9	26	12
Calabaza	82	31	476	44
Tomates	175	34	203	27

Algunos países han determinado en su Código de Alimentación las trazas de los elementos que nos interesa en los productos envasados. A continuación resumidos los límites máximos permitidos en algunos de ellos (121).

AUSTRALIA

No más de 10 ppm de Pb
No más de 1'4 ppm de As (como As_2O_3)
No más de 100 ppm en total de otros metales pesados

CANADA

En colorantes:

2 ppm de As (As_2O_3)
10 pmm de Pb
100 ppm de Fe y Cu

En la fruta:

2 ppm de As (como As)
1 ppm de As (en hortalizas)
50 ppm de Cu
50 ppm de Zn

En conservas:

0'1 ppm de As
0'2 ppm de Pb
5 ppm de Zn
2 ppm de Cu
300 ppm de Sn
2 ppm de F_2

FRANCIA

En el material del envase:

Fe, 12 mg/lt como máximo
Pb, 10 % » »
As. 3/10.000 » »
Sn, no puede contener menos del 97 %.

MARRUECOS

En el material del envase:

Pb, 0'5 % como máximo
As, 1/10.000 » »
Sn, no menos del 97 %

INDIA

Pb, 2 ppm como máximo
Cu, 30 ppm
As, 1'5 ppm
Sn, 250 ppm
Zn, 50 ppm

NORUEGA

Sn, 400 ppm como máximo
As, 1 ppm (como As)
Pb, 2 ppm
Cu, 50 ppm

INGLATERRA

Cu, 20 ppm. En salsa de tomate 100 ppm. sobre substancia seca
Zn, 50 ppm
Sn, 286 ppm
As, 1 ppm en líneas generales
Pb, 0'2 ppm

ESPAÑA

As, 0'1 y 0'5 ppm de As para líquidos y sólidos respectivamente, excepto los de origen marino.
F_2, 0'5 y 2 ppm en bebidas alcohólicas y otros alimentos respectivamente.
Hg, 0'05 ppm
Se, 0'05 ppm en líquidos, y 0'3 en sólidos
Pb, 0'3 ppm en líquidos, y 2 ppm en otros productos.
Sn, 10 ppm
Zn, 5 ppm en bebidas, y 50 ppm en otros productos.

ESTADOS UNIDOS

F_2, 7 ppm
$As_2 O_3$, 3'5 ppm
Hg, ausente
Se, ausente
Pb, 1'5 ppm
Cu, 100 ppm

SUECIA

Pb, 3 ppm
Cu, 100 ppm

ITALIA

Los envases no pueden estar fabricados de Zn o Pb con una ley superior al 10 % de Pb. Tampoco se pueden fabricar de Cu, a no ser

que estén revestidos con Sn que no contenga una cantidad de Pb superior al 10 %. Para el revestimiento de cualquier otro metal, sea o no de estaño, no se permite un contenido superior al 1 % de Pb de el mismo.

Los envases destinados a contener alimentos no pueden estar revestidos con un esmalte que puesto en contacto durante 24 horas con una disolución de ácido acético al 1 %, a la temperatura ordinaria, ceda Pb al líquido.

Está igualmente prohibido que el material de los envases contenga una cantidad de arsénico superior a 10 milígramos por 100 gramos (122).

* * *

Las naciones que poseen un código de alimentación más completo son Canadá e Inglaterra. No obstante es fácil observar una gran disparidad en las exigencias de los distintos países, haciéndose patente la necesidad de una unificación. Esta unificación se ha intentado a través del Codex Alimentaire Europeen, aunque hasta ahora no ha tenido aceptación internacional, por lo que sigue siendo necesario atenerse a la reglamentación de cada país.

BIBLIOGRAFIA

(1) Tin and its alloys, Ed. by E. S. Hedges, Arnold Pub., 1960.

(2) Tin and its uses, Tin Res. Inst. Pub., 1940, 1941, 1942.

(3) Metals handbook, Am. Soc. for testing metals, 1948.

(4) W. M. Latimer, Oxidation states of the elements, Prentice Hall, 1938.

(5) R. M. Burns y A. E. Schuch, Protective coatings for Metals, Reinhold Pb. N Y., 1939.

(6) E. S. Hedges, Protective Films on Metals, Chapman and Hall, 1937.

(7) W. E. Hoare y E. S. Hedges, Sheet Met. Ind., **17,** 57, 67, 239, 252; 421; 438, 605, 791 (1943).

(8) W. E. Hoare, Hot Tinning, Tin Res, Inst. Pub., 1949.

(9) C. L. Mantell, Tin, Reinhold Pcb., N. Y., 1949.

(10) W. E. Hoare, Tinplate handbook, Tin Res. Inst. Pub.. 1950.

(11) B. W. Gonser y J. E. Strader, Corrosión Handbook, Ed. H. H. Uhlig J. Wiley & Sons, 1948, pag. 829.

(12) U. R. Evans, The Corrosion ond oxidation of Metals, Arnold, 1960.

(13) S. C. Britton, The corrosión resistance of tin and tin alloys, Tin Res. Inst. Pub., 1952.

(14) J. W. Prince y W. E. Hoare, Determining the thichness of tin coating, Tin Research Inst. Pub., 1949.

(15) R. J. Kerr, J. Soc. Chem. Ind., **61,** 181 (1942).

(16) W. E. Hoare. Phil. Mag. **26,** 1077 (1938).

(17) J. W. Cuthbertson, J. Electrochem. Tech. Soc., **27,** 13, 1950-51.

(18) A. W. Hothersall, S. G. Clarke y D. J. Mcnaughtan. J. Electrochem. Soc: **9,** 103 (1934).

(19) J. S. Nachtman, Steel, **104,** 56. 81, (1939).

(20) C. G. Fink, U. S. Patent, 2. 307, 035. Nov. 24, 1942.

(21) C. J. Thwaites, J. Iron St. Inst, **183,** 244 (1956).

(22) W. E. Hoare, Metallurgia, **26,** 137, 219 (1942).

(23) A. W. Hothersall y W. N. Bradshaw, J. Electrodep. Soc. **12,** 113, (1937).

(24) W. N. Bradshaw y A. W. Hothersall, J. Electrodep. Soc. **15,** 31, (1939).

(25) J. F. Oplinger y F. Banch, Trans. Electrochem. Soc. **80,** 617, (1941).

(26) P. R. Pine. Trans Electrchem. Soc. **80,** 631, (1941).

(27) K. W. Brighton, ibid. **84,** 227, (1943).

(28) C. Frenkd. J. Electrodep. Tech. Soc. **21,** 129, 1945-1946.

(29) F. A. Lowenhein, Met. Alloys, **18,** 795, (1943).

(30) N. Parkinsón, J. Electrodep. **26,** 169. (1950).

(31) R. Kerr, R. M. Angles y K. W. Canfield, J. Soc. Chem. Ind. **66,** 57, (1947).

(32) W. E. Hoare, J. Inst. Prod. Eng. **30,** 104, (1951).

(33) P. Fugasi, J. Electrochem. Soc. **100,** 1216, (1953).

(34) W. E. Hoare y E. S. Hedges. Tin plate, E. Arnold, Londón 1945.

(35) J. D. Sulliván y A. E. Paulish, Metals and Alloys, **11,** 131, (1940).

(36) B. W. Gonser y E. E. Slowter, Tin Res. Inst. Pub., núm. 76, (1938).

(37) S. C. Brighton y D. G. Michael, J. Appl. Chem. **7.** 349. (1957)

(38) S. Wernick. J. Electrodep. Soc. **20,** 47, (1942).

(39) Inmersión Tinning of Aluminium, W. E. Hoare, Tin Res. Inst. Pub. 1957.

(40) R. Kerr, J. Soc. Chem. Ind. **61.** 128, (1942).

(41) L. Kenworthy, Trans. Faraday Soc. **31,** 133, (1951).

(42) T. P. Hoar, J. Inst. Metals, **55.** 135, (1954).

(43) Fritz Todt, Corrosión y Protección, Ed. Aguilar, Madrid, 1959.

(44) T. H. Roger. Marine–corrosión Handbook. McGraw-Hill, 1960.

(45) W. G. Whitman y R. P. Russell, Ind. Eng. Chem. **17,** 348, (1925).

(46) A. J. Hale, y H. S. Foster, J. Soc. Chem. Ind. **34,** 464. (1915).

(47) G. Dorge, Trans. Electrochem. Soc. **75,** 469, (1939).

(48) G. Derge y H. Markus, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **143,** 138, (1939):

(49) E. F. Kohman y N. H. Sanborn. Ind. Eng. Chem. **20,** 1373, (1928):

(50) T. P. Hoar. J. Inst. Metals, **55,** 135, (1934).

(51) W. S. Clacott y J. C. Whipple. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs: **15,** 75, (1923).

(52) O. P. Watts y N. P. Whipple, Trans. Electrochem. Soc. **32,** 268, (1917).

(53) R. Kerr, J. Soc. Chem. Ind. **54.** 217, (1935).

(54) T. P. Hoar, Trans. Faraday Soc. **33,** 1152, (1937).

(55) U. R. Evans. Metallic corrosion Pasivity and protection, Arnold. 1948. pag. 405.

(56) R. Kerr, J. Soc. Chem. Ind. **57,** 405, (1938).

(57) D. Hanson y D. J. Sanford, J. Inst. Met, **56,** 196, (1935).

(58) E. Heyn y E. Wetzel, Mitt. Kaiser Welhelm Inst. Metallforsch, **1,** 19, (1922).

(59) J. W. Cuthbertson, J. Electrodep. Tech. Soc. **26,** 99. (1950).

(60) R. M. Angles, J. Electrodep. Tech Soc. **21,** 45, (1946).

(61) J. W. Cuthbertson y R. M. Angles, J. Electrodep Soc. **94,** 73. (1948).

(62) A. Lowenhein y R. M Mc Intosh, J. Electrodep. Tech. Soc. **27,** (1951).

(63) P. S. Bennett, J. Electrodep. Soc. **26,** 91, (1950).

64) B. E. Scott y R. D. Gray,Iron Age,**167.** 59 (1951).

(65) C. J. Bechard, J. Electrodep. Tech. Soc., **11,** 15, (1936).

(66) S. Baier y D. J. Macnaughtan, J. Electrodep. Tech. Soc. **11,** 1, (1936).

(67) R. M. Angles, F. V. Jones, J. W. Price y J. W. Cutrbertson, J, Electrodep. Tech. Soc., **21,** 19, (1946).

(68) R. G. Monk y J. H. T. Ellighan, Trans. Faraday Soc. **31,** 1460, (1935).

(69) N. J. Parkinson, J. Electrodep. Tech. Soc., **27,** (1951).

(70) J. C. Hudson y T. A. Banfiel. J. Iron & Steel Inst.. **44,** 229P, (1946).

(71) The Protecta-tin process, Tin Res. Inst. Pub. (1950).

(72) H. R. Smith, Proc. Inst. Food Tech., 26 (1944).

(73) T. N. Morris y J. N. Bryan, Food Inv. Spec, Rep, **44.** (1936).

(74) T. P. Hoar. Trans. Faraday Soc., **30,** 472, (1934).

(75) E. Mantell y W. G. King, Trans. Am. Electrochem. Soc: **52,** 435, (1927):

(76) H. Luek y H. T. Blair. Trans. Am. Electrochem. Soc. **54,** 257, (1928):

(77) T. P. Hoar y D. Havenhand, J. Iron Steel Inst **133,** 239P, (1936).

(78) J. Jones y J. A. Speers, Gas World, **128,** 520, (1948).

(79) V. W. Vaurio, B. S. Clark y R. H. Luech, Ind. Eng: Chem: (Anal: Ed:) **10.** 368, (1938).

(80) M. A. Joslyn, Ind. Eng. Chem. **33.** 308, (1941).

(81) K. W. Brighton, Trans. Electrochem. Soc. **84,** 227, (1943).

(82) T. N. Morris y J. M. Bryan, Trans. Faraday Soc. **29,** 395, (1933).

(83) R. Kerr, J. Soc. Chem. Ind., Trans., 65. número 4 (1946).

(84) E. Jimeno. El problema de la corrosión metálica. Inst. Oceonografía Madrid.

(85) J. W. Selby, Food Manufacture, Anti-corrosion Manual-1959 Ed., Pub. by Corrosión prevention control, Londres.

(86) A. Samsón. Chem. Ind. 95, (1932).

(87) Summer. Trans Faraday Soc. **36,** 272, (1940).

(88) F. D. Farrow y T. G. Green, Crem. Ind. 95, (1941).

(89) T. G. Green y M. Thomás, Trans, Inst. Metals Finishing, **30,** 112, (1953-54).

(90) W. E. Allsebrook, Paint Manufacture, 1954, (1954).

(91) G. Guzmán, F. Ceprián, A. Soler y T. Parra, Química e Industria. **7,** 243, (1960).

(92) C. A. Edwards, D. L. Philips y D. F. G. Thomas, J. Iron Steel Inst: **137,** 223, (1938).

(93) W. E. Rhodes, J. Soc. Chem. Ind. **57.** 315, (1938).

(94) R. R. Hartwell, Sheet Metal Ind. **15,** 1017, 1139, 1267, (1941).

(95) T. P. Hoar. J. Iron Steel Inst. **144,** 133, (1941).

(96) The Canned food Manual, 1943.

(97) Fusible Alloys Containing Tin, Tin Res. Inst. Pub. 1949.

(98) P. G. Forrester, Babbit alloys for plain bearings, Tin Ces. Inst. Pub. (1947).

(99) R. Kerr, J. Soc. Chem. Ind. **54,** 2175. (1935).

(100) R. J. McKay y R. Worthington, Corrosion resistance of Metals and alloys. Reinhed Pub. 1936.

(101) O. F. Hunziker, W. A. Cordes y B. H. Nissen, J. Dairy Science, **12,** 140, (1929).

(102) S. Brennert. Black-spots on tin and tinned ware, Tin Res. Inst. Pup. 1935

(103) F. Schonfeld y W. Hirt, Woch. Brau. **27,** 312 B, (1937).

(104) H. Seyffert. Woch. Brau. **21,** 398. (1904).

(105) P. S. Haringhuizen y D. A. Was. Proc. Akad. Sci. V. Wetenschapen, Amsterdam **41,** 62, (1938).

(106) D. B. Dill y P. B. Clark, Ind. Eng. Chem. **18,** 560, (1926).

(107) F. Jakobsen, O. Ronold y K. Stokke. Tds. Hermtkind, **31,** 47, (1945).

(108) M. C. Pérez Sánchez y G. Guzmán, Boletín del Centro de Inv. de Frutos y Conservas, C. S. I. C., Murcia, **7-8,** (1957).

(109) E. Mrak y W. V. Crues, Food Ind., **1,** 559. (1929).

(110) R. M. Burns y A. E. Schuh, Protective Coating for Metals, Reinhold Pub. 1939.

(111) G. Capuano y R. Andreotti. Industrie conserve. **1.** 16, (1954).

(112) G. Capuano, Industrie conserve **1,** 27, (1954).

(113) H. Cheftel, M. Monvoisín y M. Swirski, J. Sc. food Agr.. **6,** 11, 652, (1955).

(114) E. G. Davis, Food Preservation Quaterly. **15,** 2 33, (1955).

(115) P. y C. Courty, Chemie e Industrie. **74,** 248, (1955).

(116) A. C. Foskett, Industria Conserve, **2.** 111, (1957).

(117) Dickinsón, J. Sci. Food Agr. **8,** 721, (1957).

(118) O. Wille, Industrie Conserve, **4.** 325, (1958).

(119) J. W. Selby, Food Manufacture. 405, (1958).

(120) T. W. Lippert, Iron Age **149,** 18, 29, (1942).

(121) A. R. Deschreider. Industrie Conserve, **3,** 231, (1958).

(122) Vademecum del Conserviere. Parma, 1950.

I N D I C E

	Páginas
Introducción	5
Generalidades sobre corrosión	9
Fabricación de la hojalata	15
Corrosión del estaño	20
Acción de los ácidos	23
Acción de las bases	25
Acción de las sales	26
Efecto de las impurezas. Aleaciones de estaño	28
Corrosión de la hojalata	32
En contacto con la atmósfera	32
En contacto con los alimentos	33
Influencia del oxígeno	35
La temperatura	35
Barnizado	36
Composición del acero base	37
Soldadura	38
Limpieza de objetos de estaño. Esterilización	40
Aplicaciones de la hojalata al envasado de alimentos	41
Bibliografía	53

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
DIPUTACION PROVINCIAL DE MURCIA

INSTITUTO DE ORIENTACION Y ASISTENCIA
TECNICA DEL SURESTE

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 070673477